14.d.20
CHEMICAL LABORATORY,
ST. THOMAS'S HOSPITAL
MEDICAL SCHOOL.

KING'S College LONDON

TOMMB QD28 P4

Library

PELOUZE, JULES
TRAITÉ DE CHIMIE
GÉNÉRALE
1854-1857

201111118 8

KING'S COLLEGE LONDON

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

COMPRENANT

LES APPLICATIONS DE CETTE SCIENCE

A L'ANALYSE CHIMIQUE, A L'INDUSTRIE,
A L'AGRICULTURE
ET A L'HISTOIRE NATURELLE

PAR

J. PELOUZE
Membre de l'Institut,
Président de la Commission des monnaies,

E. FREMY
Professeur de chimie à l'École polytechnique
et au Muséum d'histoire naturelle.

DEUXIÈME ÉDITION.

TOME CINQUIÈME.

PARIS
LIBRAIRIE DE VICTOR MASSON
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1856

Les auteurs et l'éditeur se réservent le droit de traduction.

TOMHE

COLLEGE LONDON

Methylene	$C^{2}H^{2}$
Ethylene	$C^{4}H^{4}$
Propylene	$C^{6}H^{6}$
Butylene	$C^{8}H^{8}$
Amylene	$C^{10}H^{10}$
Caproline	$C^{12}H^{12}$
Enanthine	$C^{14}H^{14}$
Cetylene	$C^{32}H^{32}$

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE.

CHIMIE ORGANIQUE.

ALCOOLS.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCOOLS.

La substance liquide, inflammable et volatile, qui prend naissance en même temps que l'acide carbonique pendant la fermentation du sucre, est connue depuis longtemps sous le nom d'*alcool*. Ce nom a d'abord été appliqué exclusivement à cette seule substance, mais les progrès récents de la chimie organique ayant fait connaître un certain nombre de substances qui, par leur composition et leurs propriétés générales, présentent la plus grande analogie avec l'alcool, ce mot est devenu générique, et on l'emploie pour désigner un certain nombre de corps qui ont entre eux, et avec l'alcool proprement dit, de nombreux rapports.

Les principaux alcools sont :

1° L'alcool ordinaire, ou alcool vinique . . . . . $C^4H^6O^2$.
2° L'esprit de bois, ou alcool méthylique . . . . . $C^2H^4O^2$.
3° L'huile de pomme de terre, ou alcool amylique . . . . $C^{10}H^{12}O^2$.
4° L'alcool propylique . . . . . $C^6H^8O^2$.
5° L'alcool butylique . . . . . $C^8H^{10}O^2$.
6° L'alcool caproïque. . . . . $C^{12}H^{14}O^2$.
7° L'alcool caprylique. . . . . $C^{16}H^{18}O^2$.
8° L'éthal, alcool éthalique ou cétylique. . . . . $C^{32}H^{34}O^2$.

Il existe probablement d'autres corps qui seront rangés plus tard dans la famille des alcools, lorsque leur étude aura été faite d'une manière complète. Ainsi la glycérine paraît, dans quelques-unes de ses réactions, se comporter comme un alcool, et pourrait, jusqu'à un certain point,

être placée à côté des alcools précédents (Pelouze). D'après M. Avequin, une substance céreuse existant dans la canne à sucre et qui a été nommée *cérosie*, se comporterait aussi comme un alcool.

Un alcool se reconnaît aux caractères suivants :

Un alcool soumis à l'influence d'un corps oxydant perd 2 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 2 équivalents d'oxygène et produit un acide monobasique. Exemples :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^4H^3O^3,HO.}_{\text{Acide acétique.}}$$

$$\underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit de bois.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^2HO^3,HO.}_{\text{Acide formique.}}$$

$$\underbrace{C^{10}H^{12}O^2}_{\text{Huile de pomme de terre.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^{10}H^9O^3,HO.}_{\text{Acide valérianique.}}$$

$$\underbrace{C^{32}H^{34}O^2}_{\text{Éthal.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^{32}H^{31}O^3,HO.}_{\text{Acide éthalique.}}$$

Un alcool peut encore, par l'action des corps oxydants, perdre 2 équivalents d'hydrogène, et donner naissance à un *aldéhyde* (alcool déshydrogéné) :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^2 = 2HO + \underbrace{C^4H^4O^2.}_{\text{Aldéhyde.}}$$

L'aldéhyde est un corps intermédiaire entre l'alcool et les acides dont nous venons d'indiquer le mode de production.

Les alcools soumis à l'influence de corps avides d'eau, tels que l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique anhydre, ont une grande tendance à perdre 2 équivalents d'eau et à se transformer en carbures d'hydrogène :

$$C^4H^6O^2 = 2HO + \underbrace{C^4H^4.}_{\text{Hydrogène bicarb. ou éthérène.}}$$

$$C^2H^4O^2 = 2HO + \underbrace{C^2H^2.}_{\text{Méthylène.}}$$

$$C^{10}H^{12}O^2 = 2HO + \underbrace{C^{10}H^{10}.}_{\text{Amylène.}}$$

$$C^{32}H^{34}O^2 = 2HO + \underbrace{C^{32}H^{32}.}_{\text{Cétène.}}$$

Les alcools, sous l'influence des corps déshydratants, peuvent encore se dédoubler en 1 équivalent d'eau et en 1 équivalent d'éther. C'est ainsi

qu'on obtient avec l'alcool vinique, l'éther C^4H^5O ; avec l'alcool méthylique, l'éther méthylique C^2H^3O, etc.

Le chlore, en agissant sur un alcool, tend d'abord à le déshydrogéner et ensuite à le transformer en aldéhyde :

$$C^4H^6O^2 + Cl^2 = 2HCl + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}$$

Sous l'influence d'un excès de chlore, il se forme des corps chlorés qui dérivent de l'aldéhyde par substitution.

De tous les réactifs que l'on emploie pour caractériser les alcools, il n'en est pas qui donnent des produits plus nets que les acides : nous choisirons comme exemple, l'action des acides sur l'alcool ordinaire ; ce que nous dirons pour ce corps s'appliquera aux autres alcools.

1° Lorsque l'alcool $C^4H^6O^2$ est soumis à l'action d'un acide ayant une grande affinité pour l'eau, comme l'acide sulfurique, suivant la proportion d'acide employé, il peut se former de l'hydrogène bicarboné C^4H^4, ou bien de l'éther C^4H^5O.

2° Les hydracides, en réagissant sur l'alcool, produisent des *éthers* qui correspondent à l'éther vinique et dans lesquels l'équivalent d'oxygène se trouve remplacé par 1 équivalent de métalloïde ; on obtient ainsi :

C^4H^5Cl.
C^4H^5Br.
C^4H^5I.
C^4H^5S.

3° L'alcool distillé avec des oxacides, ou des acides organiques, donne naissance à des *éthers composés* qui sont formés d'une manière générale par la combinaison de l'éther C^4H^5O avec l'acide employé : ainsi l'acide azotique donne avec l'alcool, l'éther azotique C^4H^5O,AzO^5 ; l'acide oxalique et l'alcool produisent l'éther oxalique C^4H^5O,C^2O^3. On peut comparer cette classe d'éthers composés à des sels dans lesquels l'éther joue le rôle de base.

4° Les acides énergiques se combinent encore avec l'alcool en produisant des *acides viniques*, que l'on doit considérer comme des éthers acides, et qui sont formés par la combinaison de 1 équivalent d'éther C^4H^5O avec 2 équivalents de l'acide employé. L'alcool et l'acide sulfurique produisent l'acide sulfovinique qui a pour formule $C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉTHERS.

En traitant de l'action des acides sur l'alcool, nous venons de faire connaître le mode de préparation des éthers; on a vu qu'il consiste à faire réagir sur l'alcool l'acide que l'on veut éthérifier.

Lorsqu'un acide n'a pas d'affinités assez prononcées pour déterminer seul la décomposition de l'alcool, il faut avoir recours à l'éthérification indirecte. On fait alors intervenir un acide puissant qui déshydrate l'alcool et facilite l'éthérification. L'acide que l'on ajoute est ordinairement l'acide sulfurique qui peut être employé pour déterminer la formation des éthers neutres et des éthers acides :

$$C^4H^6O^2 + SO^3,HO + C^2O^3,HO = \underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + SO^3,3HO.$$

Pour déterminer l'éthérification par voie indirecte, on fait également intervenir l'acide chlorhydrique, qui commence d'abord par former de l'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl, et celui-ci, en présence de l'acide organique, produit ensuite l'éther composé ; les deux phases de cette réaction sont représentées par les deux formules suivantes, qui indiquent le mode de production de l'éther benzoïque par un mélange d'alcool, d'acide benzoïque et d'acide chlorhydrique.

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + HO.$$

$$C^4H^5Cl + \underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}} = \underbrace{C^4H^5O,C^{14}H^5O^3}_{\text{Éther benzoïque.}} + HCl.$$

Les éthers simples peuvent être obtenus par double décomposition. Ainsi, en faisant réagir de l'éther chlorhydrique sur du sulfure de potassium, on produit de l'éther sulfhydrique.

$$C^4H^5Cl + KS = KCl + C^4H^5S.$$

(M. Regnault.)

En remplaçant 1 équivalent d'éther par 1 équivalent d'eau dans 2 équivalents d'un éther composé neutre, on peut passer de l'éther neutre à l'éther acide (acide vinique).

$$\underbrace{2(C^4H^5O,C^2O^3)}_{\text{Éther oxalique.}} + 2HO = \underbrace{C^4H^5O,(C^2O^3)^2,HO}_{\text{Acide oxalovinique.}} + C^4H^6O^2.$$

(M. Mitscherlich.)

On connaît encore d'autres procédés de préparation des éthers :

L'acide sulfovinique a été obtenu en traitant l'éther C^4H^5O par l'acide sulfurique ordinaire :

$$C^4H^5O + 2(SO^3,HO) = \underbrace{C^4H^5O,(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfovinique.}} + HO.$$

(M. Liebig.)

L'éther camphorique $C^4H^5O,C^{10}H^7O^3$ a été produit en soumettant à la

distillation l'acide camphovinique $C^4H^5O,(C^{10}H^7O^3)^2,HO$; il se sépare alors 1 équivalent d'acide camphorique anhydre $C^{10}H^7O^3$ (M. Malaguti).

Le véritable éther sulfurique neutre C^4H^5O,SO^3 a été préparé en faisant agir de l'éther C^4H^5O sur de l'acide sulfurique anhydre.

Ces derniers procédés varient, comme on le voit, avec chaque éther, et ne peuvent être considérés comme des procédés généraux de préparation.

Le perchlorure de phosphore peut éthérifier les alcools ; il se produit dans ce cas un éther chlorhydrique correspondant à l'alcool que l'on a employé. Ainsi l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool $C^4H^6O^2$ donne l'éther chlorhydrique C^4H^5Cl.

Si l'on met les acides volatils de la forme $C^mH^nO^4,C^mH^nO^6$ en contact avec le perchlorure de phosphore, il se produit des corps de la forme $C^mH^{n-1}ClO^2,C^mH^{n-1}ClO^4$, qui, mis en contact avec un alcool, le transforment en éthers composés.

Ainsi l'acide benzoïque donne du chlorure de benzoïle qui, mis en contact avec l'alcool, produit l'éther benzoïque :

$$C^{14}H^5O^3,HO + PhCl^5 = PhO^2Cl^3 + HCl + C^{14}H^5ClO^2.$$
$$C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^6O^2 = C^4H^5O,C^{14}H^5O^3 + HCl.$$

Certains éthers ont pu être obtenus par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur les sels ammoniacaux : ainsi, l'éther cyanhydrique de l'alcool et celui de l'esprit de bois se forment par la distillation du métacétate et de l'acétate d'ammoniaque avec l'acide phosphorique.

Quelques éthers composés peuvent être préparés en chauffant un mélange de sulfovinate alcalin avec des sels dont fait partie l'acide qui doit être uni à l'éther. C'est ainsi qu'on prépare l'éther cyanhydrique par l'action des sulfovinates de potasse, de baryte ou de chaux sur le cyanure de potassium (Pelouze) :

$$BaO,C^4H^5O,(SO^3)^2 + KCy = BaO,SO^3 + KO,SO^3 + \underbrace{C^4H^5,Cy}_{\text{Éther cyanhydrique.}}$$

Plusieurs éthers composés ont été produits en chauffant vers 400°, dans des tubes scellés à la lampe, des mélanges d'éther C^4H^5O et de divers acides, tels que l'acide benzoïque, l'acide butyrique, l'acide palmitique (M. Berthelot).

Les éthers acides sont pour la plupart solubles dans l'eau ; les éthers neutres sont, en général, peu solubles dans ce liquide, mais ils se dissolvent dans l'alcool et l'éther ordinaire. Presque tous les éthers neutres sont volatils ; leur point d'ébullition varie suivant la nature de l'acide dont ils dérivent.

Le point d'ébullition d'un éther neutre, provenant de l'alcool ordinaire,

est très souvent de 45° moins élevé que celui de l'acide dont il dérive, et il est moins élevé de 63° pour les éthers neutres correspondants qui proviennent de l'alcool méthylique (esprit de bois).

Nous citerons quelques exemples à l'appui de cette proposition :

L'acide acétique bout à.	+ 120°	+ 120°
L'éther acétique bout à.	+ 74°	
L'acétate de méthylène bout à . .		+ 58°
Différence.	46°	62°

L'acide formique bout à	+ 100°	+ 100°
L'éther formique bout à	+ 56°	
Le formiate de méthylène bout à.		+ 37°
Différence.	44°	63°

Il existe aussi une relation entre le point d'ébullition des éthers provenant d'un même acide, mais d'un alcool différent. Entre le point d'ébullition des éthers de l'alcool ordinaire et celui des éthers de l'esprit de bois, la différence est à peu près de 18°. En effet :

L'éther acétique de l'alcool bout à	+ 74°
L'éther acétique de l'esprit de bois bout à.	+ 58°
Différence.	16°

L'éther succinique de l'alcool bout à	+ 215°
L'éther succinique de l'esprit de bois bout à.	+ 197°,5
Différence.	17°,5

L'éther formique de l'alcool bout à	56°
L'éther formique de l'esprit de bois bout à.	37°
Différence.	19°

On a signalé, en outre, des relations qui se rattachent au volume atomique. Lorsqu'on divise l'équivalent d'un acide par sa densité, on obtient un quotient qui est constamment de 534 unités plus petit que celui donné par une pareille opération effectuée sur l'équivalent d'un éther neutre provenant du même acide et de l'alcool ordinaire. La différence des deux quotients est de 300 unités pour les éthers correspondants de l'esprit de bois. On sait d'ailleurs que ces quotients représentent le volume atomique des corps. (M. Hermann Kopp.)

Nous devons dire cependant que ces règles ne sont pas absolues et présentent des exceptions assez nombreuses.

Les éthers acides qui ne sont pas volatils se décomposent tous par la chaleur. Les produits sont variés et dépendent de la température à

laquelle la décomposition s'effectue. L'éther oxalique acide (acide oxalovinique) se décompose en acide oxalique et en alcool à mesure que l'on concentre sa dissolution (Mitscherlich). L'éther camphorique acide (acide camphovinique) se dédouble par la chaleur en éther camphorique neutre et en acide camphorique anhydre (Malaguti). Mais, à côté de ces dédoublements si simples, on rencontre dans la décomposition ignée des autres éthers acides, des produits résultant de l'action exercée par l'acide rendu libre sur l'éther neutre. Aussi remarque-t-on, parmi ces produits, de l'alcool, de l'éther ordinaire, de l'hydrogène carboné, quelquefois de l'éther acétique, de l'éther formique, toujours du charbon, etc., etc.

En général, les éthers acides sont des corps peu stables qui se décomposent presque tous lorsqu'on fait bouillir leur dissolution aqueuse. Les éthers neutres solubles ne résistent pas à l'action prolongée de l'eau, même à la température ordinaire. On voit, en effet, les éthers citrique, formique, acétique, l'oxalate et le sulfate de méthylène, etc., etc., se décomposer assez rapidement en acide et en alcool sous l'influence de l'eau.

L'action du potassium sur les éthers donne naissance, en général, à des décompositions assez compliquées. Ainsi l'éther oxalique se convertit en éther carbonique sous l'influence du potassium ; mais il est impossible de représenter cette métamorphose par une équation (M. Ettling).

L'action du chlore sur les éthers a été examinée dans ces derniers temps par un grand nombre de chimistes. M. Malaguti a entrepris un des premiers des recherches suivies sur ce sujet ; plus tard, M. Regnault examina d'une manière complète l'action du chlore sur l'hydrogène carboné, l'éther et l'éther chlorhydrique. D'autres chimistes, parmi lesquels nous citerons MM. Laurent, Cahours, Leblanc, Cloëz, complétèrent l'étude des corps qui dérivent de l'action du chlore sur les éthers.

Lorsqu'on met en contact des volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné humides, ces deux gaz se combinent et donnent naissance à une substance huileuse connue depuis longtemps sous le nom de *liqueur des Hollandais*. On obtient encore la liqueur des Hollandais en faisant passer du gaz oléfiant dans du chlorure d'antimoine.

La liqueur des Hollandais, dont les propriétés seront décrites plus loin avec détail, a pour formule $C^4H^4Cl^2$. Elle est liquide, incolore, d'une odeur éthérée. Elle est inflammable et brûle avec une flamme verte.

M. Regnault a soumis la liqueur des Hollandais à une série de réactions qui jettent le plus grand jour sur sa constitution ; il a reconnu que ce composé se comporte comme une véritable combinaison d'acide chlorhydrique et d'un corps chloré représenté par C^4H^3Cl : la formule de la liqueur des Hollandais devient alors C^4H^3Cl,HCl. En traitant, en effet, la liqueur

des Hollandais par la potasse, on obtient du chlorure de potassium, de l'eau et un corps chloré C^4H^3Cl.

Ce corps est gazeux; sa densité est égale à 2,166. Sa formule représente 4 volumes, comme celle de l'hydrogène bicarboné. On peut donc le considérer comme de l'hydrogène bicarboné dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de chlore. On l'a nommé *gaz oléfiant monochloruré*.

Si l'on traite ce gaz par du perchlorure d'antimoine, on produit un nouveau composé qui a pour formule $C^4H^2Cl^2,HCl$, et qui se transforme, sous l'influence de la potasse, en chlorure de potassium et en *gaz oléfiant bichloruré* $C^4H^2Cl^2$, dont la formule correspond à 4 volumes de vapeur comme celle du corps précédent.

En soumettant le gaz oléfiant bichloruré à l'action du chlore, on le convertit en un corps dont la composition correspond à C^4HCl^3,HCl, et qui, par l'action de la potasse, se dédouble en chlorure de potassium et en *gaz oléfiant trichloruré* C^4HCl^3. Ce dernier composé présente la même condensation de vapeur que les corps précédents. (M. Pierre.)

Enfin, en faisant passer un excès de chlore sur le gaz oléfiant trichloruré, on lui enlève tout son hydrogène et on le transforme en un chlorure de carbone, fort peu stable, qui a pour formule C^4Cl^4, et qui, en absorbant 2 équivalents de chlore, produit le sesquichlorure de carbone de Faraday C^4Cl^6, qui est solide et cristallisable.

On peut donc conclure des observations précédentes que l'hydrogène bicarboné perd successivement son hydrogène, qui est remplacé par un nombre égal d'équivalents de chlore, sans que la molécule chimique soit altérée; les formules des nouveaux composés représentent en effet 4 volumes de vapeur, comme celle de l'hydrogène bicarboné dont ils dérivent. (M. Regnault.)

L'éther C^4H^5O, soumis à l'influence du chlore, donne naissance à un composé chloré $C^4H^3Cl^2O$ qui a été nommé *éther bichloré :*

$$C^4H^5O + Cl^4 = 2HCl + C^4H^3Cl^2O.$$

(M. Malaguti.)

Si l'on fait intervenir dans l'action du chlore sur l'éther la radiation solaire, l'éther perd tout son hydrogène et produit un composé cristallin qui est l'éther perchloré C^4Cl^5O :

$$C^4H^5O + Cl^{10} = 5(HCl) + C^4Cl^5O.$$

(M. Regnault.)

Le chlore enlève successivement les 5 équivalents d'hydrogène de l'éther chlorhydrique en produisant une série de composés chlorés dont le point d'ébullition s'élève à mesure que la quantité de chlore

augmente dans leur molécule, et dont la densité de vapeur représente 4 volumes.

Les éthers neutres, soumis à l'action du chlore sec sous l'influence de la lumière diffuse, ne perdent en général que deux molécules d'hydrogène qui sont remplacées par deux molécules de chlore.

L'hydrogène expulsé paraît provenir de l'éther. En effet, prenons pour exemple l'éther formique C^4H^5O,C^2HO^3 ; cet éther deviendra $C^4H^3Cl^2O$, C^2HO^3, lorsqu'il aura subi l'action du chlore sec sous l'influence de la lumière diffuse. Mais si, par un agent oxydant et déchlorurant, on lui enlève son chlore et l'on met à la place de l'oxygène, on produira de l'acide acétique $C^4H^3O^3$. C'est ce qui arrive effectivement lorsqu'on traite l'éther formique chloruré par la potasse :

$$C^4H^3Cl^2O,C^2HO^3 + 4KO = KO,C^2HO^3 + KO,C^4H^3O^3 + 2KCl.$$

Il paraît donc incontestable que l'acétate qui se forme par l'action de l'alcali sur l'éther formique chloré provient de la déchloruration et en même temps de l'oxydation de l'éther.

Il y a cependant des cas particuliers où le chlore paraît agir simultanément sur l'hydrogène de l'acide et de l'alcool. Ce fait s'observe lorsqu'on soumet l'éther œnanthique à l'action du chlore.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur les éthers, sous l'influence de la lumière solaire et d'une température convenablement élevée, tout l'hydrogène de l'éther neutre est chassé sous la forme d'acide chlorhydrique, et remplacé par une quantité équivalente de chlore. De tous les éthers étudiés, l'éther succinique seul fait exception ; il conserve toujours 1 équivalent d'hydrogène. Les éthers ainsi modifiés par le chlore sont très instables ; l'alcool, les dissolutions alcalines et l'ammoniaque les décomposent.

Soumis à l'action de la chaleur, tous les oxy-éthers perchlorés se décomposent et donnent des produits qui varient suivant la nature de l'éther; mais parmi ces produits figure toujours l'aldéhyde perchloré $C^4Cl^4O^2$.

Par l'action de l'alcool et de la potasse, les éthers chlorés donnent des produits variés, parmi lesquels on rencontre constamment de l'*acide trichloracétique* $C^4Cl^3HO^4$, ou les produits de sa décomposition.

L'ammoniaque, en réagissant sur les éthers chlorés, produit de la *trichloracétamide* $C^4Cl^3H^2AzO^2$, tantôt seule, tantôt accompagnée d'autres corps amidés.

Pour bien faire comprendre ces différentes métamorphoses, nous rappellerons que l'éther perchloré C^4Cl^5O, exposé à une température de 300°, se dédouble en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde chloré :

$$2(C^4Cl^5O) = C^4Cl^4O^2 + C^4Cl^6.$$

(M. Malaguti.)

L'aldéhyde chloré, de son côté, se transforme en acide trichloracétique sous l'influence des corps oxydants, et en trichloracétamide par l'action de l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^4Cl^4O^2}_{\text{Aldéhyde chloré.}} + \underbrace{2KO}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{KO,C^4Cl^3O^3}_{\text{Trichloracétate de potasse.}} + \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}}.$$

$$\underbrace{C^4Cl^4O^2}_{\text{Aldéhyde chloré.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammon.}} = \underbrace{C^4Cl^3H^2AzO^2}_{\text{Trichloracétamide.}} + HCl.$$

On peut admettre également que l'éther perchloré C^4Cl^5O se transforme en acide trichloracétique sous l'influence des corps oxydants :

$$C^4Cl^5O + 3KO = KO,C^4Cl^3O^3 + KCl.$$

Cette transformation ne se réalise pas pour l'éther perchloré isolé ; mais on conçoit que cette substance, engagée dans un système très instable, acquiert elle-même assez d'instabilité pour être décomposée par la potasse.

Ainsi, en admettant dans tous les éthers chlorés la présence du corps C^4Cl^5O, on conçoit que, par la chaleur, ces éthers donnent toujours de l'aldéhyde chloré, par l'ammoniaque de la trichloracétamide et par les agents oxydants de l'acide trichloracétique.

Les autres produits secondaires qui prennent naissance varient avec la nature de l'acide engagé en combinaison avec l'éther.

Les généralités que nous venons d'exposer sur les éthers chlorés dérivés de l'alcool ordinaire, en nous appuyant principalement sur les travaux de M. Malaguti, sont applicables, sans aucune exception, aux éthers chlorés provenant de l'esprit de bois (M. Cahours).

Les dissolutions alcalines attaquent tous les éthers en les décomposant avec plus ou moins de promptitude :

$$\underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique.}} + KO + HO = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}.$$

Les éthers acides (acides viniques) se combinent d'abord avec les alcalis, et se décomposent ensuite lorsqu'on expose la combinaison à l'action d'une température élevée :

$$\underbrace{C^4H^5O(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfovinique.}} + 2KO = 2(KO,SO^3) + C^4H^6O^2.$$

L'ammoniaque en dissolution décompose presque tous les oxy-éthers neutres ; l'action se produit quelquefois immédiatement, comme pour les éthers oxalique, mucique, et plus souvent à la suite d'un long contact. Le produit de cette action est ordinairement une amide :

$$\underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}.$$

Certains éthers, traités par la potasse caustique, donnent naissance à des alcaloïdes volatils, qui présentent une grande analogie avec l'ammoniaque. Ainsi, en distillant l'éther cyanique de l'alcool éthylique sur de la potasse, on obtient un alcaloïde nouveau, l'*éthyliaque* C^4H^7Az :

$$\underbrace{C^4H^5O,C^2AzO}_{\text{Éther cyanique de l'alcool éthylique (alcool ordinaire).}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthyliaque.}}$$

(M. Wurtz.)

L'éther méthylcyanique fournit, dans les mêmes conditions, la *méthyliaque* C^2H^5Az :

$$\underbrace{C^2H^5O,C^2AzO}_{\text{Éther cyanique de l'alcool méthylique (esprit de bois).}} + 2(KO,HO) = 2KO,CO^2) + \underbrace{C^2H^5Az}_{\text{Méthyliaque.}}$$

Et l'on produit l'*amyliaque*, alcaloïde dérivé de l'éther amylcyanique, en distillant cet éther sur de la potasse :

$$\underbrace{C^{10}H^{11}O,C^2AzO}_{\text{Éther cyanique de l'alcool amylique (huile de pomme de terre).}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2 + \underbrace{C^{10}H^{13}Az}_{\text{Amyliaque.}}$$

Il est donc permis de penser que tout alcool donnant un éther cyanique, donnera aussi un alcaloïde analogue aux bases artificielles dont nous venons de parler.

On a considéré pendant longtemps, en France, l'éther C^4H^5O comme un hydrate d'hydrogène bicarboné C^4H^4,HO ; dans cette hypothèse, l'alcool devient un bi-hydrate d'hydrogène bicarboné $C^4H^6O^2 = C^4H^4,2HO$. L'hydrogène bicarboné C^4H^4 est comparé à une véritable base et particulièrement à l'ammoniaque ; les éthers formés par les hydracides sont des chlorhydrates, des bromhydrates, des iodhydrates, etc., d'hydrogène carboné :

$C^4H^4,HCl.$
$C^4H^4,HBr.$
$C^4H^4,HI.$
$C^4H^4,HS.$

Les éthers neutres sont des sels hydratés d'hydrogène bicarboné :

Éther oxalique. . . . . $C^4H^4,HO,C^2O^3.$
Éther acétique. . . . . $C^4H^4,HO,C^4H^3O^3.$
Éther azotique. . . . . $C^4H^4,HO,AzO^5.$

Les éthers acides (acides viniques) deviennent des sels acides et hydratés d'hydrogène bicarboné :

Acide sulfovinique . . . . . $C^4H^4,(SO^3)^2,2HO$.

Un sulfovinate devient un sulfate double formé par une base métallique et par l'hydrogène bicarboné :

Sulfovinate de potasse. . . . . $(C^4H^4,SO^3),(KO,SO^3),HO$.

Cette théorie, qui a rendu à la science des services signalés et qui a expliqué pendant longtemps, d'une manière satisfaisante, tous les faits connus, est généralement abandonnée aujourd'hui. M. Regnault a démontré en effet que l'éther chlorhydrique, qui, dans la théorie dont nous parlons, est un chlorhydrate d'hydrogène carboné C^4H^4,HCl, soumis à l'action du chlore, se décompose de la manière suivante :

$$\begin{array}{lllll}
C^4H^4,HCl & + 2Cl & = C^4H^3Cl,HCl & + HCl. \\
C^4H^3Cl,HCl & + 2Cl & = C^4H^2Cl^2,HCl & + HCl. \\
C^4H^2Cl^2,HCl & + 2Cl & = C^4HCl^3,HCl & + HCl. \\
C^4HCl^3,HCl & + 2Cl & = C^4Cl^4,HCl & + HCl. \\
C^4Cl^4,HCl & + 2Cl & = C^4Cl^6 & + HCl.
\end{array}$$

On arrive donc à cette conséquence inadmissible, que, dans le composé C^4Cl^4,HCl, le chlore quitterait l'hydrogène pour se combiner de nouveau avec cet élément et constituer de l'acide chlorhydrique : il est évident que si dans le corps C^4Cl^4,HCl l'hydrogène se trouvait à l'état d'acide chlorhydrique, il ne pourrait être enlevé par le chlore pour produire de l'acide chlorhydrique. Cependant l'expérience démontre qu'il se forme dans cette réaction de l'acide chlorhydrique, et que le composé C^4Cl^4,HCl, se transforme en C^4Cl^6 sous l'influence du chlore. Cette observation est une de celles qui ont le plus contribué à faire rejeter la *théorie de l'hydrogène carboné.*

En Allemagne, on considère l'éther C^4H^5O comme formé par la combinaison de l'oxygène avec un radical hypothétique C^4H^5, auquel on a donné le nom d'*éthyle*.

L'éther devient alors l'oxyde d'éthyle C^4H^5,O.

L'alcool est l'hydrate d'oxyde d'éthyle $C^4H^6O^2 = C^4H^5,O,HO$.

Les éthers formés par les hydracides deviennent des composés comparables aux chlorures, bromures, sulfures métalliques, dans lesquels le chlore, le brôme, le soufre sont combinés à l'éthyle. Dans la théorie de l'éthyle, ces composés sont représentés par les formules suivantes :

C^4H^5,Cl.
C^4H^5,Br.
C^4H^5,I.
C^4H^5,S.

Un éther composé devient un sel ordinaire dans lequel la base est l'oxyde d'éthyle :

Éther oxalique. . . . . C^4H^5,O,C^2O^3.
Éther acétique. . . . . $C^4H^5,O,C^4H^3O^3$.
Éther azotique. . . . . C^4H^5,O,AzO^5.

On a isolé, en effet, un carbure d'hydrogène présentant la composition de l'éthyle ; mais si ce corps était véritablement le radical des éthers simples, on pourrait, en le soumettant à l'action du chlore, du brôme, de l'iode, du soufre, obtenir du chlorure, du bromure, de l'iodure, du sulfure d'éthyle. Or, en agissant sur l'éthyle, le chlore ne donne que des produits de substitution, analogues à ceux qu'il forme avec le gaz oléfiant. On reconnaît en outre que les éthers composés ne présentent pas les réactions des véritables sels ; les acides qu'ils contiennent ne sont pas accusés par leurs réactions ordinaires : ainsi l'éther oxalique ne précipite pas par les sels de chaux. La potasse ne décompose ces éthers qu'avec lenteur.

De même, l'éther méthylique et l'éther amylique sont considérés comme des oxydes de radicaux composés (le méthyle et l'amyle) qui ont pour formules :

$$\underbrace{C^2H^3}_{\text{Méthyle.}}. \quad \underbrace{C^{10}H^{11}}_{\text{Amyle.}}.$$

Dans l'étude de l'alcool et des éthers, au lieu de chercher à démontrer que l'alcool est un bi-hydrate d'hydrogène carboné ou un hydrate d'oxyde d'éthyle, nous le considérerons simplement comme formant une molécule ternaire $C^4H^6O^2$ qui se dédouble avec une grande facilité en eau et en éther. Dans cette manière de voir, tous les produits que l'on a obtenus avec l'alcool ou l'éther peuvent se déduire par de simples substitutions de la molécule C^4H^5O, considérée comme molécule primitive.

L'éther C^4H^5O est basique relativement aux oxacides ; il s'unit à eux et forme les éthers composés. Exemples : l'éther acétique $C^4H^5O,C^4H^3O^3$; l'éther oxalique C^4H^5O,C^2O^3. L'eau se comporte comme un oxacide, et l'hydrate d'éther, ou alcool, a pour formule C^4H^5O,HO.

En se combinant avec une proportion d'acide double de celle qui existe dans les éthers composés, la molécule C^4H^5O forme les éthers acides ou acides viniques. Exemple :

Acide sulfovinique. . . . . $C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.

La formation des éthers à hydracides devient également simple. En faisant réagir l'acide chlorhydrique, par exemple, sur l'éther C^4H^5O ou sur son hydrate, l'alcool, l'oxygène est enlevé à l'état d'eau par l'hydrogène de l'hydracide et remplacé par son équivalent de chlore. Exemple :

$$C^4H^5O + HCl = HO + C^4H^5Cl.$$

L'oxygène ou le chlore des molécules C^4H^5O et C^4H^5Cl peuvent être à leur tour remplacés par du soufre, de l'iode, du brôme, du cyanogène, etc.

Sous l'influence d'une action oxydante, l'éther C^4H^5O ou son hydrate, l'alcool, perd 1 équivalent d'hydrogène qui est remplacé par 1 équivalent d'oxygène, et l'on obtient ainsi l'aldéhyde $C^4H^4O^2$. Une oxydation plus prolongée change l'éther en acide acétique $C^4H^3O^3$, qui s'hydrate et devient $C^4H^3O^3,HO$.

Le chlore, en agissant sur l'éther chlorhydrique C^4H^5Cl, chasse successivement 1, 2, 3, 4 et 5 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 1, 2, 3, 4 et 5 équivalents de chlore.

On a ainsi :

Éther chlorhydrique.	C^4H^5Cl.
Éther monochloré.	$C^4H^4Cl^2$.
Éther bichloré.	$C^4H^3Cl^3$.
Éther trichloré	$C^4H^2Cl^4$.
Éther quadrichloré	C^4HCl^5.
Éther perchloré.	C^4Cl^5Cl, ou C^4Cl^6.

Tous ces produits sont représentés par 4 volumes de vapeur, comme l'éther chlorhydrique même dont ils dérivent.

Partant du point de vue que nous venons d'indiquer, M. Regnault a proposé de diviser les éthers en deux classes, les éthers simples et les éthers composés. Les éthers simples sont : l'éther ordinaire C^4H^5O, et tous les éthers à hydracides, c'est-à-dire les éthers qui résultent du remplacement de l'équivalent d'oxygène par 1 équivalent de soufre, de chlore, de brôme, d'iode ou de cyanogène. Les éthers composés résultent de l'union d'un oxacide avec l'éther ; les acides viniques, qui sont des éthers acides, rentreraient dans cette catégorie.

Il est à remarquer que l'éther C^4H^5O, l'éther sulfhydrique C^4H^5S, et l'éther sélénhydrique C^4H^5Se, sont représentés par 2 volumes de vapeur, tandis que les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et cyanhydrique, sont représentés par 4 volumes. Nous rappellerons du reste que les équivalents de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et sélénié sont représentés par 2 volumes, tandis que les équivalents des autres hydracides correspondent à 4 volumes.

Les éthers composés ont été assimilés aux sels par quelques chimistes, mais leurs propriétés et leur mode de formation les rapprocheraient plutôt des amides, avec lesquelles ils présentent réellement de nombreuses analogies.

Les amides résultent en effet de l'action de l'ammoniaque sur les acides ; il se fait dans ce cas une élimination d'eau. Les éthers se produisent

également par l'action d'un acide sur l'alcool ; il s'élimine alors 2 équivalents d'eau :

$$C^2O^3,HO + AzH^3 = \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + 2HO.$$

$$C^2O^3,HO + C^4H^6O^2 = \underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + 2HO.$$

Les amides régénèrent de l'ammoniaque et un acide, lorsqu'on les soumet à une influence hydratante ; les éthers se décomposent dans les mêmes circonstances en acide et en alcool.

Les acides polybasiques donnent des acides amidés par l'action de l'ammoniaque ; les mêmes acides produisent des éthers acides (acides viniques) dans leur action sur l'alcool.

Une amide acide peut être considérée comme une combinaison d'une amide avec un acide ; et de même un éther acide est une combinaison d'un éther neutre avec un acide :

$$\underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + \underbrace{C^2O^3,HO}_{\text{Acide oxalique.}} = \underbrace{C^4H^4AzO^3,HO.}_{\text{Acide oxamique.}}$$

$$\underbrace{C^2O^3,C^4H^5O}_{\text{Éther oxalique.}} + C^2O^3,HO = \underbrace{C^4H^5O,(C^2O^3)^2,HO.}_{\text{Acide oxalovinique.}}$$

On voit donc qu'il existe un parallélisme incontestable entre les formules qui interprètent les réactions des éthers et celles des amides. Nous dirons également qu'il paraît exister un grand rapport entre les corps gras et les éthers. En effet, les corps gras sont neutres et stables, comme les éthers. Ils se saponifient, c'est-à-dire qu'ils se décomposent par l'action des alcalis, en produisant un acide et un corps ternaire qui peut être assimilé à un alcool (glycérine).

Si l'on compare la composition d'un corps gras saponifiable avec la composition des produits provenant de sa saponification, on trouve que la différence consiste en un certain nombre d'équivalents d'eau : ce résultat est le même que celui que nous avons constaté en parlant de la décomposition des éthers par les alcalis.

Les éthers neutres se produisent souvent par l'action directe d'un acide sur l'alcool : on a formé également un corps gras neutre, la butyrine, en faisant agir la glycérine sur l'acide butyrique (Pelouze).

Ces productions artificielles de corps gras neutres ont été généralisées dans ces derniers temps (M. Berthelot).

Les éthers, les amides et les corps gras paraissent donc former un groupe de corps qui, dans toutes leurs réactions, présentent les plus grandes analogies.

ALCOOL. $C^4H^6O^2$.

C^4	300,00	52,67
H^6	75,00	12,90
O^2	200,00	34,43
	575,00	100,00

Propriétés.

L'alcool est un liquide incolore, très fluide, d'une saveur brûlante et caustique; il est vénéneux quand il est concentré; son injection dans les veines détermine immédiatement la mort : dans ce cas, il agit sans doute en coagulant l'albumine du sang. Sa densité, déterminée par Gay-Lussac, à la température de 15°, est égale à 0,794. L'alcool bout à 78°,41. Il ne peut être solidifié par le froid. La densité de vapeur de l'alcool, obtenue par l'expérience, est de 1,6133. L'alcool est soluble dans l'eau en toutes proportions; il est très inflammable; sa flamme est jaunâtre et dépose quelquefois du charbon; l'alcool faible brûle avec une flamme bleue.

L'alcool se transforme en acide acétique en présence de l'oxygène, sous l'influence du noir de platine ou des ferments. En négligeant les réactions intermédiaires, l'acétification de l'alcool peut être représentée par la formule suivante :

$$C^4H^6O^2 + O^4 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + 2HO.$$

L'oxygène se dissout plus facilement dans l'alcool que dans l'eau.

Lorsqu'on introduit dans un flacon un mélange d'oxygène et de vapeur alcoolique et qu'on y fait passer une étincelle électrique, il se produit aussitôt une explosion.

Le chlore agit facilement sur l'alcool; il commence d'abord par lui enlever 2 équivalents d'hydrogène, et le change en aldéhyde :

$$C^4H^6O^2 + 2Cl = 2HCl + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}.$$

Sous l'influence d'un excès de chlore, l'aldéhyde donne naissance à un produit chloré connu sous le nom de chloral :

$$C^4H^4O^2 + Cl^6 = 3HCl + \underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}}.$$

Le brôme agit sur l'alcool comme le chlore. Le potassium décompose l'alcool, dégage de l'hydrogène et produit un corps qui peut être considéré comme une combinaison de potasse et d'éther (Liebig) :

$$C^4H^6O^2 + K = KO,C^4H^5O + H.$$

Ce composé est désigné sous les noms d'*alcool potassé*, d'*éthylate de potasse*, etc.

Lorsqu'on fait passer de la vapeur d'alcool sur de l'hydrate de potasse chauffé au rouge sombre, il se forme de l'acétate de potasse, et l'on constate en même temps un dégagement d'hydrogène :

$$C^4H^6O^2 + KO,HO = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + H^4.$$

(MM. Dumas et Stas.)

Les hydrates de potasse et de soude se dissolvent très facilement dans l'alcool, mais finissent à la longue par l'altérer en le transformant en une substance brune résinoïde. L'alcool qui tient en dissolution de la potasse devient un agent de réduction très puissant : c'est ainsi que M. Liebig a obtenu le noir de platine en faisant agir sur le protochlorure de platine un mélange d'alcool et de potasse.

Les acides qui cèdent facilement leur oxygène, tels que les acides permanganique, chromique, azotique, chlorique, bromique, etc., oxydent rapidement l'alcool en déterminant souvent son inflammation.

Plusieurs sels solubles ou même insolubles dans l'alcool peuvent communiquer à sa flamme des colorations très diverses et qui servent à caractériser ces sels : c'est ainsi que la flamme de l'alcool est colorée en pourpre par les sels de strontiane, en rouge par les sels de chaux, en vert par les sels de cuivre.

L'alcool possède une certaine affinité pour l'eau ; on constate, dans le mélange de ces deux corps, une élévation très sensible de température. L'alcool absorbe de l'humidité de l'air et devient rapidement aqueux : la plupart des corps organiques que l'on plonge dans l'alcool perdent une partie de leur eau et peuvent alors se conserver sans altération.

L'alcool précipite de leurs dissolutions aqueuses un certain nombre de sels à l'état anhydre. Lorsqu'on mélange de l'alcool et de l'eau, on observe une contraction de volume ; le maximum de contraction se présente pour un mélange de 53,739 parties d'alcool anhydre et de 49,836 parties d'eau : ces 103,775 volumes de mélange se réduisent à 100, et la densité du liquide, déterminée à 10°, est de 0,927. Dans cet état d'hydratation, l'alcool a pour formule $C^4H^6O^2,6HO$.

L'alcool, mêlé à de la neige, produit un froid qui peut aller de 0° jusqu'à — 37°.

L'alcool est employé souvent comme dissolvant : il dissout $\frac{1}{200}$ de soufre et $\frac{1}{240}$ de phosphore ; le brôme, l'iode, les hydrates de potasse et de soude, les sulfures alcalins, se dissolvent facilement dans l'alcool ; les chlorures, bromures et iodures solubles dans l'eau sont en général solubles dans l'alcool. La plupart des sels déliquescents, excepté le carbonate de

potasse, sont solubles dans l'alcool. Lorsqu'on ajoute dans un mélange d'eau et d'alcool un sel qui est, comme le carbonate de potasse, à la fois insoluble dans l'alcool et très soluble dans l'eau, on voit l'alcool se séparer du liquide et former à sa surface comme une couche huileuse.

Un certain nombre de sels, tels que les chlorures de calcium, de zinc, de manganèse, de fer et de magnésium, les azotates de magnésie et de chaux, etc., se séparent de leurs dissolutions alcooliques en retenant de l'alcool, qui joue dans ce cas le rôle d'eau de cristallisation. (M. Graham.)

L'alcool peut s'opposer à l'action de certains acides sur les bases; cette propriété curieuse a été observée par M. Chevreul. Les acides alcoolisés ne réagissent en général sur les bases que lorsque le nouveau sel qui peut prendre naissance est soluble dans l'alcool.

La présence de l'alcool empêche également les acides les plus énergiques de réagir sur la teinture bleue de tournesol.

On donne le nom d'*eau-de-vie* à des mélanges d'alcool et d'eau qui contiennent des parties à peu près égales de ces deux liquides ; l'*esprit* du commerce est un alcool qui contient moins d'eau que l'eau-de-vie. La richesse d'un esprit s'apprécie presque toujours d'après la quantité d'alcool réel qu'il contient ; il n'en est pas de même d'une eau-de-vie ; sa valeur n'est pas toujours proportionnelle à la quantité d'alcool qu'elle renferme, elle dépend souvent de son cru et de son ancienneté. On a essayé pendant un certain temps les *esprits* du commerce en les jetant sur de la poudre et en les enflammant ensuite ; lorsque la poudre prenait feu, l'esprit était jugé de forte qualité. Cette épreuve ne comportait aucune exactitude.

Pour soumettre un esprit à la *preuve de Hollande*, on l'introduit dans un flacon et on l'agite vivement ; s'il *perle*, il marque alors 19° à l'aréomètre de Cartier. C'est à cet esprit qu'on a rapporté tous ceux du commerce. Il est devenu un type commercial, et contient environ la moitié de son volume d'eau.

On donne le nom de *trois-six* à un esprit dont 3 volumes mélangés à 3 volumes d'eau donnent un esprit pouvant perler.

En France, l'alcoomètre légal est celui de Gay-Lussac : il exprime immédiatement la quantité d'alcool absolu que contient une liqueur. L'expérience doit être faite à 15° ; si la liqueur n'a pas cette température, on l'y amène facilement en la chauffant avec la main. Du reste, Gay-Lussac a donné des tables de correction qui permettent, au moyen de l'alcoomètre, de déterminer la richesse d'une liqueur alcoolique prise à différentes températures.

Le principe de la graduation de cet instrument est fort simple. L'alcoomètre, mis dans l'alcool absolu, s'enfonce jusqu'à un point où l'on marque 100° ; placé dans l'eau distillée pure, il s'arrête à un point qui est le zéro. Cette échelle est divisée ensuite en 100 parties à l'aide de mélanges d'eau

et d'alcool en proportions connues. Il ne faut pas oublier que cet instrument indique des relations de volume et non de poids.

On se sert encore dans le commerce de l'aréomètre de Cartier, ou pèse-liqueur. Dans cet instrument, l'eau distillée marque 10° et l'alcool anhydre marque 44°.

L'alcool présente la composition centésimale suivante :

Carbone	52,67
Hydrogène	12,90
Oxygène	34,43
	100,00

En transformant cette composition centésimale en équivalents, on reconnaît que la formule la plus simple de l'alcool serait C^2H^3O. On est convenu généralement de doubler cette formule et de représenter l'équivalent de l'alcool par $C^4H^6O^2$. Cette dernière formule satisfait mieux aux réactions chimiques ; elle permet d'interpréter plus simplement les transformations que l'alcool éprouve sous l'influence des réactifs. Du reste, la formule $C^4H^6O^2$ correspond à 4 volumes de vapeur : cette condensation est celle que l'on observe le plus généralement.

Gay-Lussac a démontré le premier que l'alcool peut être considéré comme un hydrate d'hydrogène bicarboné, et qu'en ajoutant 1 volume de vapeur d'eau à 1 volume d'hydrogène bicarboné, on obtient 1 volume de vapeur d'alcool :

1 volume de vapeur d'eau	= 0,622
1 volume d'hydrogène bicarboné	= 0,985
Vapeur d'alcool	= 1,607

Préparation de l'alcool dans les laboratoires.

L'alcool est le produit de la fermentation des sucres ou des liquides sucrés : on le retire par la distillation du vin, du cidre, de la bière et de toutes les liqueurs qui ont subi la fermentation alcoolique. L'alcool résultant de la distillation des liquides fermentés, sans addition d'aucune matière desséchante, retient toujours une certaine quantité d'eau qu'il faut lui enlever.

Pour préparer dans les laboratoires l'alcool anhydre ou absolu, on prend l'alcool à 85° ou 90° du commerce, on l'introduit dans une cornue de verre aux trois quarts remplie de petits fragments de chaux vive de la grosseur d'une noisette. L'alcool doit recouvrir entièrement la chaux. Après vingt-quatre heures de contact, on place la cornue dans un bain-marie, dont on fait bouillir l'eau, et l'on maintient l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne distille plus d'alcool. Ce liquide distillé une seconde et une

troisième fois sur de nouvelles quantités de chaux caustique, peut être considéré comme absolument anhydre. Plusieurs autres oxydes, divers sels, tels que le sulfate de cuivre anhydre, le carbonate de soude, l'acétate de potasse fondu, et surtout le carbonate de potasse, peuvent être aussi employés à la déshydratation de l'alcool. Ce dernier sel, étant insoluble dans l'alcool, permet d'obtenir ce liquide anhydre sans avoir recours à la distillation.

On a remarqué depuis longtemps que l'alcool, conservé dans des vases poreux ou dans des vessies, s'y concentre à la longue. L'eau, par un effet d'endosmose, passe plus facilement à travers les membranes que l'alcool ; mais ce dernier liquide ne peut être ainsi amené au delà de 95° à 98° centésimaux. Il enlève d'ailleurs à la vessie une substance grasse qui lui donne une odeur et une saveur désagréables.

Le chlorure de calcium ne peut être employé à concentrer l'alcool, parce qu'il forme avec ce liquide une combinaison qui se détruit quand on la chauffe, en laissant échapper à la fois de la vapeur aqueuse et de la vapeur alcoolique.

Il existe des appareils à distillation continue dans lesquels l'alcool subit successivement plusieurs rectifications qui l'amènent à un état de déshydratation presque complète.

Enfin on peut obtenir l'alcool anhydre en plaçant dans le vide un vase contenant de l'alcool aqueux qu'on entoure de fragments de chaux. Ce dernier procédé trouve surtout une application utile dans le cas où l'on a pour but d'obtenir à l'état de pureté des corps solubles dans l'alcool aqueux et insolubles dans ce liquide anhydre (M. Péligot).

Pour constater la présence de l'eau dans l'alcool, on peut :

1° Mettre l'alcool en contact avec du sulfate de cuivre desséché : ce sel reste blanc lorsque l'alcool est anhydre ; il redevient bleu quand l'alcool est hydraté.

2° Agiter l'alcool avec de la benzine, qui perd sa limpidité au contact de l'alcool aqueux.

L'acide sulfurique concentré, qui dédouble facilement l'alcool en eau et en hydrogène bicarboné C^4H^4, comme l'indique l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + 2SO^3 = 2(SO^3,HO) + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Hydrogène bicarboné.}}$$

peut, dans certaines conditions, opérer une combinaison du même gaz avec les éléments de deux molécules d'eau, et régénérer ainsi l'alcool :

Si, après avoir rempli un ballon de 32 litres environ avec du gaz oléfiant pur, on y introduit 900 grammes d'acide sulfurique pur, quelques kilogrammes de mercure, et qu'on agite violemment le tout, l'acide sulfurique absorbe l'hydrogène bicarboné en prenant une coloration et une

odeur analogues à celles d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, et donne, lorsqu'on le distille avec 6 fois son volume d'eau, un liquide qui, rectifié à plusieurs reprises et traité par le carbonate de potasse, fournit 52 grammes d'alcool identique avec celui qui provient de la fermentation du sucre.

Ce mode de production de l'alcool présente de l'intérêt, car il s'applique également aux divers alcools. Ainsi le propylène C^6H^6, dont nous parlerons plus loin, peut, sous l'influence de l'acide sulfurique, régénérer l'alcool propylique. (M. Berthelot.)

Il est donc permis d'espérer que, dans un avenir peu éloigné, on pourra reproduire artificiellement, par le procédé de M. Berthelot, les divers alcools connus en chimie organique.

Usages.

Les usages de l'alcool sont extrêmement nombreux : on s'en sert dans les recherches de chimie organique pour dissoudre les résines, les alcaloïdes, et purifier les acides gras. L'industrie en consomme de grandes quantités dans la confection des vernis, de la pâte de caoutchouc destinée à former des tubes, des fils, des lames unies et ouvrées, dans le lustrage des bougies, la préparation du savon transparent et celle du collodion ; mélangé avec certaines essences, il forme les eaux aromatiques dites de Cologne ; on l'emploie pour obtenir l'éther, le gaz hydrogène bicarboné, l'acide acétique, pour conserver les pièces anatomiques, etc.

ACTION DE L'ALCOOL SUR LES SELS.

L'alcool forme avec plusieurs sels des combinaisons définies, généralement cristallisables, et qui ont peu de stabilité.

Lorsqu'on fait dissoudre du chlorure de calcium dans de l'alcool anhydre, il se produit un composé ayant pour formule $CaCl,2(C^4H^6O^2)$.

Il existe une combinaison de même nature entre l'alcool et le chlorure de strontium.

Le chlorure de manganèse se combine avec l'alcool et donne des cristaux qui renferment 52 pour 100 d'alcool.

Quand on met du perchlorure de fer en contact avec de l'alcool, la masse s'échauffe beaucoup et donne un produit épais qui, soumis à la distillation, dégage de l'acide chlorhydrique, de l'éther, de l'éther chlorhydrique, et laisse un résidu de peroxyde de fer.

Les chlorures d'aluminium et d'antimoine s'unissent à l'alcool avec dégagement de chaleur, et forment des composés cristallisables qui, chauffés, donnent de l'éther et de l'éther chlorhydrique. (M. Kuhlmann.)

L'alcool forme avec le chlorure de zinc une combinaison qui se décom-

pose par l'action de la chaleur et dégage des quantités considérables d'éther C^4H^5O. Au moyen du chlorure de zinc on peut éthérifier l'alcool avec autant de facilité que par l'acide sulfurique. En faisant agir, à une température de 200° environ, le chlorure de zinc sur l'alcool, on produit deux carbures d'hydrogène nouveaux. L'un est représenté par la formule C^8H^7, et bout à 100°; l'autre a pour composition C^8H^9. Son point d'ébullition est à 300°. La somme de ces deux carbures d'hydrogène représente l'hydrogène bicarboné (M. Masson).

$$C^8H^7 + C^8H^9 = 4(C^4H^4).$$

L'alcool mélangé avec du chlorhydrate d'ammoniaque, et chauffé à 260° dans un tube fermé, s'éthérifie complétement. Si l'on élève la température jusqu'à 400°, l'alcool subit une décomposition complexe. Parmi les produits de cette décomposition, on trouve du chlorhydrate d'éthyliaque.

Une réaction de même nature s'opère à 360° entre l'alcool et l'iodhydrate d'ammoniaque (M. Berthelot).

Le bichlorure d'étain produit avec l'alcool un composé cristallin qui fond à 75°, et se décompose vers 140° en donnant de l'éther et de l'éther chlorhydrique.

Dans certaines circonstances le bichlorure de mercure paraît former avec l'alcool une combinaison particulière.

L'azotate de chaux donne avec l'alcool un composé cristallisable qui contient 41 pour 100 d'alcool.

En faisant dissoudre de l'azotate de magnésie dans de l'alcool, on obtient des cristaux nacrés qui retiennent 73 pour 100 d'alcool. (M. Graham.)

L'azotate de peroxyde de mercure réagit sur l'alcool et donne naissance à un composé cristallin ayant pour formule $C^4H^5O,AzO^5,3HgO,AzO^5$. (MM. Sobrero et Selmi.)

Nous avons déjà vu que l'azotate d'argent et l'azotate de mercure, chauffés en présence de l'alcool et de l'acide azotique, se changent en fulminates.

Les fluorures de bore et de silicium sont absorbés par l'alcool anhydre avec dégagement de chaleur (Gay-Lussac et Thenard).

Lorsqu'on distille la combinaison d'alcool et de fluorure de bore, on obtient de l'éther (M. Desfosses).

D'après M. Kuhlmann, le produit distillé est une combinaison de fluorure de bore et d'éther.

La combinaison d'alcool et de fluorure de silicium distille sans altération vers 160° et ne donne pas d'éther; lorsqu'on la traite par de la potasse, elle régénère de l'alcool pur.

L'action du bichlorure de platine sur l'alcool a été surtout étudiée par MM. Dœbereiner, Berzelius, Liebig et Zeise.

Lorsqu'on fait dissoudre dans l'alcool du bichlorure de platine $PtCl^2$, l'alcool éprouve une oxydation partielle : il se dégage de l'aldéhyde, de l'éther acétique, de l'éther chlorhydrique, et il reste dans la liqueur un composé $C^4H^4,PtCl^2$. Ce corps, soumis à l'action de certains oxydes, de la magnésie par exemple, forme du chlorure de magnésium et donne un corps qui a pour formule C^4H^4,PtO^2.

Si l'on traite le composé $C^4H^4,PtCl^2$ par de l'azotate d'argent, la moitié du chlore se précipite à l'état de chlorure d'argent, et il se produit un nouveau corps qui a pour formule $C^4H^4,PtCl$.

Le composé $C^4H^4,PtCl$ se combine avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque, et forme les corps suivants :

$$C^4H^4,PtCl,KCl,2HO.$$
$$C^4H^4,PtCl,AzH^3,HCl.$$

ALDÉHYDE. $C^4H^4O^2$.

C^4	300,00	54,54
H^4	50,00	9,09
O^2	200,00	36,37
	550,00	100,00

Ce corps a été découvert par M. Dœbereiner ; mais c'est M. Liebig qui a fait connaître sa composition et ses principales propriétés. Le nom d'aldéhyde signifie alcool déshydrogéné. En effet, l'aldéhyde $C^4H^4O^2$ diffère de l'alcool $C^4H^6O^2$ par 2 équivalents d'hydrogène.

Propriétés.

L'aldéhyde est liquide, incolore, très limpide, d'une odeur éthérée et suffocante ; il bout à 21°. Sa densité est égale à 0,790. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il est combustible et brûle avec une flamme pâle. Il dissout le phosphore, le soufre et l'iode ; le chlore et le brôme le transforment en *chloral* et en *bromal*. L'aldéhyde se change, au contact des alcalis, en une substance résineuse brune (*résine-aldéhyde*).

L'aldéhyde est remarquable par son affinité pour l'oxygène ; il réduit plusieurs sels métalliques. Lorsqu'on le met en contact avec l'azotate d'argent, il détermine presque immédiatement la décomposition du sel ;

le métal se précipite avec son éclat métallique et vient tapisser l'intérieur des vases dans lesquels la réaction s'est faite. Cette propriété, qui est caractéristique, sert à reconnaître de petites quantités d'aldéhyde. L'aldéhyde peut absorber 1 équivalent d'oxygène et se transformer en *acide acéteux* qui a pour formule $C^4H^3O^2,HO$. L'acide acéteux se forme également lorsqu'on fait réagir l'oxyde d'argent sur l'aldéhyde ; on le nomme quelquefois *acide aldéhydique*.

C'est encore cet acide qui a reçu le nom d'*acide lampique* ou *acide de la lampe sans flamme*, et qui prend naissance lorsque la vapeur d'alcool éprouve, sous l'influence des corps divisés, comme la mousse ou le fil de platine, une combustion incomplète. L'acide acéteux peut absorber 1 équivalent d'oxygène et se transformer complétement en acide acétique.

L'alcool soumis à l'influence d'agents oxydants donne donc naissance aux corps suivants :

Alcool.	$C^4H^6O^2$.
Aldéhyde.	$C^4H^4O^2$.
Acide acéteux.	$C^4H^4O^3$.
Acide acétique.	$C^4H^4O^4$.

Dans la fabrication de l'acide acétique, lorsque l'alcool s'acidifie, il se forme probablement de l'aldéhyde et de l'acide acéteux qui donnent quelquefois au vinaigre une saveur particulière.

L'acide aldéhydique forme avec la potasse un sel blanc très soluble dans l'eau.

L'aldéhydate d'ammoniaque cristallise en rhomboèdres aigus d'un volume assez considérable. Ces cristaux fondent à 70° et distillent sans altération. Ils sont très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'éther.

Les sels d'argent sont réduits à l'état métallique par une dissolution bouillante d'aldéhydate d'ammoniaque.

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange d'aldéhydate d'ammoniaque, d'acide chlorhydrique et d'acide cyanhydrique, il se dépose dans la liqueur une substance particulière, qui a été nommée *hydrocyanaldine*.

Le même mélange, chauffé au bain-marie, donne du chlorhydrate d'ammoniaque et une matière nouvelle, l'*alanine* (M. Strecker).

Quand on suspend dans un flacon qui contient une petite quantité d'alcool, une capsule remplie de noir de platine, la vapeur alcoolique éprouve, sous l'influence du métal divisé, une oxydation lente, et se transforme en un liquide qui a reçu le nom d'*acétal*. L'acétal est formé par la combinaison de 2 équivalents d'éther avec 1 équivalent d'aldéhyde. (M. Stas.)

Si l'on fait passer des vapeurs d'acide cyanique dans de l'aldéhyde anhydre, l'action est très vive, et il se dégage de l'acide carbonique. En

ayant soin de refroidir, on obtient un acide particulier qui a été nommé *acide trigénique* $C^8H^6Az^3O^3,HO$ (MM. Wœhler et Liebig).

L'acide trigénique est à peine soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau ; la chaleur le décompose ; ses cristaux ont la forme de prismes.

Le trigénate d'argent a pour formule $AgO,C^8H^6Az^3O^3$.

A la température ordinaire, l'aldéhyde éprouve une transformation isomérique, et se change en un corps cristallisant en aiguilles blanches prismatiques, qui a été nommé *métaldéhyde*. Ce corps se volatilise à 120° sans éprouver la fusion (M. Liebig).

L'aldéhyde, exposé pendant un certain temps à la température de 0°, éprouve une nouvelle modification isomérique, et se transforme en un produit blanc, cristallin, qui a reçu le nom d'*élaldéhyde*.

L'élaldéhyde fond à 2°, est très inflammable, ne brunit pas par l'action de la potasse, ne réduit pas les sels d'argent, et ne se combine pas avec les alcalis.

La potasse, en réagissant sur l'aldéhyde, donne du formiate, de l'acétate, et peut-être de l'aldéhydate de potasse. Il se produit en outre une huile particulière, d'une odeur piquante, qui se résinifie à l'air, et une résine d'un jaune orangé, soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, à peine soluble dans les alcalis (M. Weidenbusch).

L'acide sulfurique et l'acide azotique ne paraissent exercer sur l'aldéhyde qu'une action de contact. L'aldéhyde pur, étendu de la moitié de son volume d'eau, et mis en contact, au-dessous de 0°, avec une trace d'acide sulfurique ou d'acide azotique, dépose de petites aiguilles qui paraissent consister en métaldéhyde de la modification insoluble. Le liquide surnageant contient un nouvel isomère de l'aldéhyde $C^{12}H^{12}O^6$ qui a été nommé *paraldéhyde*.

Ce corps est très fluide, limpide, d'une odeur aromatique, d'une saveur âcre et brûlante ; sa densité est égale à 4,583. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement ; il est moins soluble dans l'eau ; son point d'ébullition est à 125° ; il s'acidifie à l'air et se convertit en aldéhyde par l'action de l'acide sulfurique.

L'aldéhyde forme, en présence de l'eau et de l'hydrogène sulfuré, une huile épaisse et limpide, d'une odeur d'ail fort pénétrante, qui est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout à 180°. Elle a pour formule $C^{12}H^{13}S^7$. L'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, en réagissant sur ce corps, produisent de l'hydrogène sulfuré et une substance cristalline $C^4H^4S^2$ nommée *mercaptan acétylique* (M. Weidenbusch).

Le mercaptan acétylique cristallise en aiguilles blanches, d'une odeur alliacée désagréable ; il se sublime à 45°. Il est soluble dans l'alcool, dans l'éther, peu soluble dans l'eau. Quand on le met en contact avec l'acide sulfhydrique, il régénère le composé $C^{12}H^{13}S^7$ qui lui a donné naissance ;

si on le soumet à l'action d'une solution alcoolique d'azotate d'argent, il forme un précipité blanc qui, par la chaleur, laisse déposer du sulfure d'argent : l'alcool retient en solution un composé $C^{12}H^{12}S^{6},2(AgO,AzO^{5})$.

L'ammoniaque convertit le corps $C^{12}H^{13}S^{7}$ en un alcaloïde appelé *thialdine*. La thialdine se produit aussi par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution alcoolique d'aldéhydate d'ammoniaque contenant un excès d'ammoniaque. En faisant agir l'hydrogène sélénié sur l'aldéhydate d'ammoniaque, on obtient la *sélénaldine* (MM. Wœhler et Liebig).

L'action du sulfure de carbone sur l'aldéhydate d'ammoniaque donne une troisième base appelée *carbothialdine* (MM. Liebig et Redtenbacher).

Préparation.

L'aldéhyde se produit dans un grand nombre de circonstances : on l'obtient dans la préparation de l'éther azoteux ; il se forme dans la préparation du fulminate de mercure, dans les combustions incomplètes de l'alcool, dans les produits de la décomposition de l'alcool et de l'éther par la chaleur ; mais on obtient surtout l'aldéhyde en distillant 6 parties d'acide sulfurique, 4 parties d'eau, 4 parties d'alcool et 6 parties de peroxyde de manganèse. On mélange la liqueur distillée avec de l'éther ammoniacal ; il se forme une combinaison cristalline d'aldéhyde et d'ammoniaque, que l'on nomme *aldéhydate d'ammoniaque* et qui a pour formule $C^{4}H^{4}O^{2},AzH^{3}$. En distillant l'aldéhydate d'ammoniaque avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient de l'aldéhyde qu'on rend anhydre par une rectification sur du chlorure de calcium.

THIALDINE. $C^{12}H^{13},AzS^{4}$.

C^{12}	900,00	44,17
H^{13}	162,50	7,97
Az.	175,00	8,58
S^{4}	800,00	39,28
	2037,50	100,00

La thialdine est une base cristallisable, d'une densité de 1,191 à 18°, réfractant fortement la lumière, volatile sans décomposition, fusible à 43°, fort peu soluble dans l'eau, très soluble, au contraire, dans l'alcool et dans l'éther. Elle n'agit pas sur les couleurs végétales, mais se dissout aisément dans les acides et forme des sels cristallisables.

Lorsqu'on fait réagir à 100° l'oxyde d'argent humide sur la thialdine, cette base échange son soufre pour de l'oxygène et se convertit en *leucine* (MM. Cahours et Gœssmann).

Chauffés avec une solution d'azotate d'argent, les sels de thialdine

se décomposent comme la thialdine même, en produisant du sulfure d'argent et un gaz inflammable qui présente les propriétés et l'odeur de l'aldéhyde.

La thialdine calcinée avec de la chaux hydratée donne de la quinoléine.

MM. Wœhler et Liebig ont examiné :

Le chlorhydrate de thialdine. . . . . $C^{12}H^{13}AzS^4,HCl$.
L'azotate de thialdine. . . . . $C^{12}H^{13}AzS^4,AzO^5,HO$.

SÉLÉNALDINE. $C^{12}H^{13}AzSe^4$.

La sélénaldine a une odeur faible et désagréable ; elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau ; elle s'altère au contact de l'air. (MM. Woehler et Liebig.)

CARBOTHIALDINE. $C^5H^5AzS^2$.

C^5	375,00	37,03
H^5	62,50	6,17
Az.	175,00	17,28
S^2	400,00	39,52
	1012,50	100,00

La carbothialdine est insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble à froid dans l'alcool, et très soluble dans l'alcool bouillant.

Cette base, dissoute dans l'alcool, donne, avec l'azotate d'argent, un précipité noir verdâtre qui s'altère peu à peu, et se convertit entièrement en sulfure d'argent. Le bichlorure de mercure précipite la carbothialdine en flocons blancs, épais et caillebottés. (MM. Liebig et Redtenbacher.)

HYDROCYANALDINE. $C^{18}H^{12}Az^4$.

C^{18}	1350,00	61,36
H^{12}	150,00	6,81
Az^4	700,00	31,83
	2200,00	100,00

Cette substance est cristalline, incolore, inodore, insipide, fusible, volatile, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution d'hydrocyanaldine, chauffée en présence de la potasse, dégage de l'ammoniaque et dépose de la *résine-aldéhyde*. Elle ne précipite pas à froid l'azotate d'argent.

L'hydrocyanaldine ne paraît avoir aucune tendance à se combiner avec les acides. (M. Strecker.)

ALANINE. $C^6H^7AzO^4$.

C^6	450,00	40,44
H^7	87,50	7,86
Az	175,00	15,73
O^4	400,00	35,97
	1112,50	100,00

L'alanine a été découverte par M. Strecker.

Cette substance cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale. Elle est fusible, inflammable, et brûle avec une flamme violette. Lorsqu'on la soumet à la distillation, elle se sublime en partie et se dépose sous la forme d'aiguilles dans le col de la cornue.

L'alanine est assez soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Sa dissolution aqueuse est neutre aux papiers réactifs et possède une saveur très sucrée.

Quand on fait agir l'acide azoteux sur l'alanine, il se produit un liquide sirupeux, qui présente les caractères de l'acide lactique obtenu par la fermentation du sucre.

L'alanine s'unit facilement aux acides.

Nous donnons ici la composition de deux sels d'alanine :

$C^6H^7AzO^4,HCl$ . . . . . Chlorhydrate d'alanine.
$C^6H^7AzO^4,AzO^5,HO$ . . . . . Azotate d'alanine.

On connaît aussi plusieurs combinaisons d'alanine avec les bases. L'alanate de cuivre a pour formule : $CuO,C^6H^6AzO^3,HO$.

ACÉTAL. $C^{12}H^{14}O^4$.

C^{12}	900,00	61,01
H^{14}	175,00	11,86
O^4	400,00	27,13
	1475,00	100,00

Ce corps est un des produits de l'oxydation de l'alcool.

L'acétal est liquide, incolore, d'une odeur agréable et d'une saveur caractéristique. Sa densité, prise à 22°,4, est de 0,821. Il bout entre 104° et 106° ; la densité de sa vapeur est égale à 4,24. Il est inflammable et brûle avec une flamme brillante. L'eau en dissout 6 fois son volume. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

Les corps oxydants transforment l'acétal en acide acétique.

Le chlore lui enlève successivement son hydrogène et donne une série de composés chlorés.

L'acétal, chauffé au contact de l'air avec une dissolution de potasse caustique, se convertit en *résine-aldéhyde*.

Pour obtenir l'acétal, on dispose au-dessus d'une soucoupe contenant de l'alcool absolu des verres de montre remplis de noir de platine : la distance ménagée entre le noir de platine et la surface de l'alcool doit être seulement de quelques millimètres. Le tout est recouvert d'une cloche dont les bords reposent sur la soucoupe, afin que les vapeurs qui se condensent sur les parois puissent retomber dans l'alcool. L'appareil est abandonné à lui-même dans un lieu dont la température est de 20° à 25°. Au bout de quelques jours, si l'on a eu le soin de renouveler de temps à autre l'air de la cloche, l'alcool est transformé en un liquide visqueux et acide, que l'on rectifie sur du carbonate de potasse. Le produit de la distillation est mis en contact avec du chlorure de calcium qui détermine la séparation d'une certaine quantité d'acétal.

On purifie ce corps en le rectifiant sur du chlorure de calcium.

(M. Stas.)

ÉTHER. C^4H^5O.

C^4	300,00	64,86
H^5	62,50	13,51
O	100,00	21,23
	462,50	100,00

Propriétés.

L'éther est incolore, très fluide, d'une odeur forte et d'une saveur brûlante. Il est tout à fait neutre. Sa densité, à la température de 12°, est de 0,7237. Son pouvoir réfringent est considérable. Il ne conduit pas l'électricité. Il entre en ébullition à 35°,6 (Gay-Lussac).

L'éther produit en s'évaporant un grand froid ; la température s'abaisse de plusieurs degrés au-dessous de zéro. Un froid considérable peut solidifier l'éther. La densité de sa vapeur est de 2,565. 2 volumes de vapeur représentent 1 équivalent d'éther. La vapeur d'éther est lourde ; il arrive fréquemment qu'en tombant sur des corps enflammés ou des charbons rouges, elle prend feu et peut devenir la cause d'accidents graves.

L'éther produit en brûlant une belle flamme blanche fuligineuse, beaucoup plus éclairante que celle de l'alcool.

La vapeur d'éther, mélangée avec l'oxygène ou avec l'air, forme un véritable mélange détonant.

L'éther se dissout dans 10 parties d'eau, et en toute proportion dans l'alcool. L'eau saturée d'éther est plus lourde que ce liquide, et quand on mêle avec 10 parties d'eau plus d'une partie d'éther, on voit surnager au-dessus de l'eau saturée d'éther une couche bien distincte d'éther qui contient elle-même un certaine quantité d'eau. L'éther du commerce est souvent altéré par de l'alcool ; on reconnaît facilement la présence de ce dernier liquide en mêlant dans un tube gradué l'éther avec une petite quantité d'eau qui dissout surtout l'alcool et diminue le volume de l'éther impur dans des proportions beaucoup plus considérables que s'il était pur.

L'oxygène, à la température ordinaire, acidifie lentement l'éther ; l'oxydation est plus rapide lorsqu'on fait intervenir la chaleur. Si l'on suspend au-dessus d'une lampe qui contient de l'éther un fil de platine très fin, on forme ce qu'on appelle une *lampe sans flamme* : le fil de platine devient incandescent ; par sa présence, il détermine l'oxydation de l'éther, et cette action chimique développe assez de chaleur pour faire rougir le fil métallique. Il se forme dans ce cas de l'acide acétique, de l'aldéhyde et de l'acide aldéhydique.

On décompose facilement l'éther en le faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge : il se produit alors des carbures d'hydrogène et de l'aldéhyde.

L'éther dissout $\frac{1}{80}$ de soufre et $\frac{1}{37}$ de phosphore. L'action prolongée du phosphore sur l'éther donne naissance à des corps organiques phosphorés (M. Zeise).

L'iode et le brôme se dissolvent avec facilité dans l'éther. En réagissant sur l'éther, l'acide sulfurique produit de l'acide sulfovinique.

L'acide azotique décompose l'éther à chaud et donne de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique.

Si l'on soumet à la distillation de l'éther saturé de gaz acide chlorhydrique, on obtient de l'éther chlorhydrique.

Le potassium et le sodium attaquent lentement l'éther et dégagent de l'hydrogène.

L'éther absorbe le gaz ammoniac et dissout certains chlorures métalliques, tels que ceux de zinc, de mercure, d'or, etc. M. Kuhlmann a obtenu une combinaison cristalline d'éther et de perchlorure de fer. L'éther forme également des composés définis en s'unissant à d'autres chlorures.

Préparation.

L'éther se produit dans un grand nombre de circonstances ; sa formation a été surtout signalée dans les produits de l'action réciproque de

l'alcool et des acides sulfurique, phosphorique, arsénique, du fluorure de bore, des chlorures de zinc et d'étain et du potassium, etc.

De tous ces corps, celui qui transforme le plus facilement l'alcool en éther, est l'acide sulfurique concentré; aussi l'emploie-t-on pour ainsi dire exclusivement dans cette préparation.

On obtient l'éther en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'alcool, à l'aide de la chaleur. L'opération se fait avec facilité dans l'appareil de Scottmann, pharmacien de Berlin (pl. LIII).

Cet appareil se compose : 1° d'une grande cornue de verre, tubulée, que l'on enterre dans un bain de sable jusqu'à la hauteur où le mélange doit s'élever dans la cornue; 2° d'une allonge qui éloigne la cornue du réfrigérant; 3° d'un ballon qui reçoit le bout de l'allonge et dont le col est adapté, au moyen d'un bouchon, à un réfrigérant. (Le serpentin d'un alambic ordinaire peut être avantageusement employé). A une certaine distance de la cornue se trouve un grand flacon rempli d'alcool, qui porte latéralement à sa base une tubulure qui doit être plus élevée que celle de la cornue. La tubulure du flacon reçoit un tube qui est mis en communication avec la cornue et pénètre, par la tubulure de celle-ci, dans le mélange d'acide sulfurique et d'alcool qui doit fournir l'éther. L'appareil étant disposé, on mèle dans une terrine l'alcool avec l'acide sulfurique en ayant la précaution d'y introduire d'abord l'alcool et d'y verser peu à peu l'acide en agitant sans cesse. Ce mélange, après son refroidissement, est introduit dans la cornue : on l'y porte à l'ébullition; on ouvre ensuite le robinet adapté au tube de verre, et l'on fait arriver continuellement de l'alcool dans la cornue, de manière que ce liquide remplace, pendant toute la durée de l'opération, la portion du produit qui a été distillée.

Les proportions d'alcool et d'acide sulfurique qui réussissent le mieux, dans la préparation d'éther, sont les suivantes :

Alcool à 32° centigr.	70 parties.
Acide sulfurique concentré	100 parties.

(M. Soubeiran.)

On introduit dans la cornue un thermomètre que l'on maintient à 140° pendant la durée de l'opération. Le même acide sulfurique peut servir pendant plusieurs jours à la conversion de l'alcool en éther.

L'éther qui a distillé est mêlé d'eau, d'alcool, d'une petite quantité d'huile douce de vin, d'acide sulfurique et d'acide sulfovinique. On le met en digestion pendant vingt-quatre heures avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, en ayant soin d'agiter de temps en temps le mélange. L'éther vient surnager la dissolution alcaline, et on le rectifie par une ou par deux nouvelles distillations sur de la chaux vive.

Quand on ne veut préparer qu'une petite quantité d'éther à la fois, on peut employer une simple cornue de verre communiquant à un récipient qu'on a soin de maintenir constamment froid, à l'aide d'un courant d'eau de puits.

Théorie de l'éthérification.

La transformation de l'alcool en éther est restée longtemps inexpliquée. Ces deux composés ne différant entre eux que par les éléments de 1 équivalent d'eau, on a d'abord pensé que l'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool, éliminait simplement 1 équivalent d'eau :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - HO = \underbrace{C^4H^5O}_{\text{Éther.}}.$$

L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau était considérée comme la cause déterminante de cette réaction ; mais en remarquant que la présence d'une quantité d'eau assez considérable ne s'opposait pas à la formation de l'éther, et que l'on retrouvait de l'eau dans les produits de la distillation, M. Mitscherlich a émis l'opinion que l'acide sulfurique agissait sur l'alcool comme le platine divisé sur un mélange d'oxygène et d'hydrogène. L'éthérification pour ainsi dire indéfinie de l'alcool aqueux par une même quantité d'acide sulfurique, et la production de certains éthers composés, comme l'éther butyrique, sous l'influence du même acide étendu d'une grande quantité d'eau, semblaient confirmer cette opinion.

Les recherches successives de MM. Gerhardt et Williamson, dont voici le résumé, ont jeté un jour nouveau sur la théorie de l'éthérification, et ont permis de se rendre compte de ce phénomène sans faire intervenir la *force catalytique*.

Une série de déductions et d'expériences, dans le développement desquelles nous n'entrerons pas ici (1), a conduit M. Gerhardt à représenter les combinaisons par 2 volumes de vapeur et, par conséquent, à dédoubler les formules d'un grand nombre de corps : la formule de l'alcool, correspondant à 4 volumes de vapeur, est devenue C^2H^6O, tandis que celle de l'éther, qui représente seulement 2 volumes de vapeur, n'a pas été changée.

M. Gerhardt, ne pouvant plus alors considérer l'éther comme le produit de la déshydratation de l'alcool, a donné au phénomène de l'éthérification une interprétation toute différente, que nous allons exposer, en conservant les formules particulières à ce chimiste :

Lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique SH^2O^4 sur l'alcool C^2H^6O, il se forme d'abord de l'acide sulfovinique $C^2H^6SO^4$, puis sous la double in-

(1) Gerhardt, *Revue scientifique*, t. X, *Précis de chimie organique : introduction à l'étude de la chimie.*

fluence de l'eau et de la chaleur, 2 molécules de ce dernier acide se décomposent en éther et en acide sulfurique :

$$\underbrace{2(C^2H^6SO^4)}_{\text{Acide sulfovinique.}} + H^2O = \underbrace{C^4H^{10}O}_{\text{Éther.}} + \underbrace{2(SH^2O^4)}_{\text{Acide sulfurique.}}.$$

Ainsi, suivant M. Gerhardt, l'éther, au lieu de provenir d'un dédoublement de l'alcool, est un produit de condensation de molécule : les éléments de 2 molécules d'acide sulfovinique s'unissant aux éléments de 1 molécule d'eau donnent naissance, comme le montre l'équation précédente, à de l'éther et à de l'acide sulfurique.

La théorie de M. Gerhardt a été confirmée par les expériences plus récentes de M. Williamson. Ce chimiste attribue également la production de l'éther à la décomposition de l'acide sulfovinique ; seulement, ce dernier phénomène a reçu de M. Williamson une explication nouvelle, que nous présentons ici en conservant, comme pour M. Gerhardt, les formules adoptées par l'auteur.

Considérant l'alcool, l'éther et l'acide sulfurique comme des corps binaires, c'est-à-dire comme des combinaisons résultant de l'union de deux parties pouvant être remplacées par double décomposition, M. Williamson pense que l'acide sulfurique $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}SO^4$, mis en présence d'une première molécule d'alcool $\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}O$, échange une molécule d'hydrogène contre de l'éthyle C^2H^5, et forme ainsi de l'eau et de l'acide sulfovinique :

$$\underbrace{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}SO^4}_{\text{Ac. sulfurique.}} + \underbrace{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}O}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}SO^4}_{\text{Ac. sulfovinique.}} + \underbrace{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O}_{\text{Eau.}};$$

qu'une seconde molécule d'alcool, en agissant sur l'acide sulfovinique qui a pris naissance, s'empare de l'éthyle, substitue de l'hydrogène à la place de l'éthyle enlevé, et produit de l'acide sulfurique et de l'éther :

$$\underbrace{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}SO^4}_{\text{Ac. sulfovinique.}} + \underbrace{\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}O}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}O}_{\text{Éther.}} + \underbrace{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}SO^4}_{\text{Ac. sulfurique.}};$$

que l'acide sulfurique régénéré, se trouvant en contact avec une troisième molécule d'alcool, se convertit en acide sulfovinique, et complète ainsi le cercle des réactions qui donne lieu à un dégagement simultané de vapeurs d'eau et d'éther.

Usages.

On doit considérer l'éther comme un dissolvant très précieux pour l'analyse immédiate ; il sert à préparer un grand nombre de bases organiques, à purifier les corps gras, à dissoudre le caoutchouc, etc., etc.

L'éther est employé en médecine, principalement comme antispasmodique. Appliqué sur le front, il y produit un froid considérable qui le fait employer dans le traitement des céphalalgies.

L'histoire de l'éther se rattache, comme tout le monde le sait, à l'une des plus belles applications qui aient jamais été faites dans l'art médical. Introduit dans les organes de la respiration, il détruit la sensibilité et permet au chirurgien de pratiquer des opérations qui le plus souvent ne causent aucune douleur aux malades qui les subissent.

ÉTHYLE. C^4H^5.

C^4	300,00		82,75
H^5	62,50		17,25
	362,50		100,00

Cet hydrogène carboné, qui dans la théorie allemande représente le radical de l'éther, se produit lorsqu'on fait réagir le zinc sur l'éther iodhydrique.

Propriétés.

L'éthyle est gazeux, incolore, d'une odeur éthérée très faible, d'une densité égale à 2,004, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Il prend feu au contact des corps en ignition et brûle avec une flamme éclatante.

L'oxygène ne l'altère qu'au rouge et en présence de la mousse de platine.

Le chlore agit sur l'éthyle à la lumière diffuse et le transforme en un liquide incolore.

Le brôme n'attaque l'éthyle que sous l'influence de la chaleur et de la radiation solaire.

Les acides concentrés n'exercent aucune action sur l'éthyle.

Préparation.

Pour obtenir l'éthyle, on introduit du zinc en grenaille et de l'éther iodhydrique dans un tube de verre épais que l'on ferme à la lampe après y avoir fait le vide. Ce tube est chauffé pendant deux heures dans un bain d'huile, à la température de 150°. La réaction marche avec rapidité; le zinc et les parois du tube se recouvrent d'une matière blanche, tandis qu'on voit apparaître un liquide incolore, dont le volume égale environ la moitié de l'espace occupé d'abord par l'éther iodhydrique. Ce liquide

est de l'éthyle mélangé de carbures d'hydrogène, et liquéfié par sa propre pression.

On laisse refroidir le tube, puis on l'ouvre sous l'eau. Le liquide qu'il renferme entre en ébullition et se réduit à l'état de gaz. Comme l'éthyle se volatilise moins facilement que les carbures d'hydrogène qui l'accompagnent, on l'obtient à l'état de pureté, en recueillant seulement les dernières bulles de gaz qui sortent du tube.

DÉRIVÉS DE L'ÉTHYLE.

La matière blanche restée dans le tube qui a servi pour préparer l'éthyle se compose d'iodure de zinc et d'une substance particulière, contenant du zinc, à laquelle on a donné le nom de *zinc-éthyle*.

Ce corps a été découvert par M. Frankland, qui avait, en 1849, indiqué le mode de production du zinc-méthyle.

Le zinc-éthyle est liquide, incolore, d'une odeur pénétrante, d'une densité égale à 4,259. Sa formule C^4H^5Zn correspond à 2 volumes de vapeur. Il paraît résulter du remplacement de l'iode dans l'éther iodhydrique par 1 équivalent de zinc.

Au contact de l'air, le zinc-éthyle s'oxyde, prend feu et brûle en répandant des vapeurs blanches. Pour isoler les produits de l'oxydation, on doit faire arriver lentement de l'oxygène dans un mélange formé de 3 parties d'éther et de 1 partie de zinc-éthyle. Il se dépose alors différentes substances, parmi lesquelles se trouve de l'*éthylate de zinc* ZnO,C^4H^5O.

L'eau convertit immédiatement le zinc-éthyle en oxyde de zinc et en un carbure d'hydrogène C^4H^6 ou C^4H^5,H, que l'on nomme *hydrure d'éthyle*.

Le zinc-éthyle se combine vivement avec le chlore, le brôme et l'iode : la réaction est souvent accompagnée d'explosions violentes.

En agissant sur le zinc-éthyle, le soufre donne naissance à de l'éther sulfhydrique, du sulfure de zinc et du mercaptide de zinc C^4H^5S,ZnS.

Lorsqu'on veut obtenir de grandes quantités de zinc-éthyle, on emploie l'appareil suivant dont la disposition ingénieuse, due à M. Frankland, permet d'opérer sans danger. Cet appareil se compose d'un cylindre de fonte, long de $0^m,50$, large de $0^m,08$, épais de $0^m,017$, fermé par un bout et terminé à l'autre par un rebord annulaire sur lequel s'appuie un couvercle de fonte que l'on peut serrer à volonté au moyen de boulons à vis. Deux ouvertures sont pratiquées dans ce couvercle : à l'une d'elles s'adapte un tube de fonte bouché à l'une de ses extrémités, et qui, lorsque le couvercle est fixé, entre complétement dans le cylindre ; à l'autre ouverture est placée une soupape de cuivre que maintient sur l'orifice un fil résistant de même métal. Après avoir rempli d'eau le

cylindre de fonte, on y introduit, dans plusieurs tubes de verre scellés à la lampe, un mélange bien sec de zinc en grenaille et d'éther iodhydrique. On pose successivement sur le rebord annulaire un cercle de plomb, puis le couvercle de fonte, enfin on serre fortement les boulons à vis. Cette fermeture étant hermétique, une pression très grande s'exerce sur les tubes de verre quand on chauffe l'appareil, et contre-balance les effets de la pression que ces tubes supportent intérieurement. Comme la réaction du zinc sur l'éther iodhydrique ne s'opère qu'à + 150°, pour connaître la température de l'eau que contient l'appareil, on remplit de mercure le petit tube de fonte adapté au couvercle du cylindre et l'on y plonge un thermomètre.

Au bout de dix-huit heures, il ne reste plus que des traces d'éther iodhydrique non décomposé. On laisse refroidir lentement l'appareil, on ouvre les tubes, et on les chauffe après les avoir mis en communication avec un récipient rempli d'acide carbonique. L'éther distille d'abord, du zinc-éthyle passe vers 140°, mais ce n'est que vers 190° que les dernières portions de ce composé se volatilisent. Il suffit, pour séparer l'éther du zinc-éthyle, de chauffer le mélange dans une cornue que l'on adapte à un récipient rempli d'acide carbonique dès que la température s'est élevée à 150°. (M. Frankland.)

Au contact de l'eau, le zinc-éthyle se convertit en oxyde de zinc et en un carbure d'hydrogène C^4H^6 ou C^4H^5,H que l'on nomme *hydrure d'éthyle.*

L'hydrure d'éthyle produit avec le chlore un composé gazeux qui a pour formule C^4H^5Cl (MM. Frankland et Kolbe).

Lorsqu'on fait agir un alliage d'antimoine et de potassium sur l'éther iodhydrique, on obtient un composé qui a reçu le nom de *stibéthyle* (MM. Cahours et Riche).

Le stibéthyle est liquide, incolore, d'une odeur désagréable, fumant à l'air, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité, prise à 16°, est égale à 1,324 ; il bout à 158°,5 ; la densité de sa vapeur est de 7,438.

L'affinité du stibéthyle pour l'oxygène est très grande : si on le verse goutte à goutte dans un flacon rempli d'oxygène, il s'enflamme et brûle en répandant une vive lumière.

Quand on fait arriver lentement de l'air sur du stibéthyle, ce corps se transforme en une matière sirupeuse et incolore qui est l'oxyde de stibéthyle.

Il se produit aussi dans cette réaction un composé blanc, pulvérulent et acide, nommé *antimonite de stibéthyle* (M. Lœwig).

Le chlore, le brôme, l'iode, le soufre, se combinent avec le stibéthyle et donnent un chlorure, un bromure, un iodure, un sulfure de stibéthyle.

L'acide sulfurique et l'acide azotique forment de véritables sels avec le stibéthyle.

Nous donnons ici la liste des composés du stibéthyle :

Stibéthyle.	$C^{12}H^{15}Sb = 3(C^4H^5)Sb$.
Oxyde de stibéthyle. . .	$C^{12}H^{15}Sb,O^2$.
Chlorure de stibéthyle. .	$C^{12}H^{15}Sb,Cl^2$.
Bromure de stibéthyle. .	$C^{12}H^{15}Sb,Br^2$.
Iodure de stibéthyle. . .	$C^{12}H^{15}Sb,I^2$.
Sulfure de stibéthyle. . .	$C^{12}H^{15}Sb,S^2$.
Séléniure de stibéthyle. .	$C^{12}H^{15}Sb,Se^2$.
Azotate de stibéthyle . .	$C^{12}H^{15}SbO^2,2AzO^5$.
Sulfate de stibéthyle. . .	$C^{12}H^{15}SbO^2,2SO^3$.

L'éther iodhydrique de l'alcool s'unit au stibéthyle et donne naissance à l'iodure d'un radical particulier, le *stibéthylium* $Sb(C^4H^5)^4$, qui correspond, par sa composition, au tétréthylammonium $Az(C^4H^5)^4$.

La production de l'iodure de stibéthylium est représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^5I}_{\text{Éther iodhydrique.}} + \underbrace{Sb(C^4H^5)^3}_{\text{Stibéthyle.}} = \underbrace{Sb(C^4H^5)^4,I}_{\text{Iodure de stibéthylium.}}$$

En décomposant cet iodure par la potasse, on obtient l'*oxyde hydraté de stibéthylium* $Sb(C^4H^5)^4O,HO$, qui forme avec les acides des sels parfaitement définis. (M. Landolt.)

L'étain produit avec l'éthyle une combinaison qui a pour formule :

C^4H^5Sn . . . . . Stannéthyle. (M. Breed.)

Le stannéthyle donne, avec l'oxygène, le chlore, le brôme, l'iode et les acides minéraux, des composés qui correspondent exactement aux combinaisons formées par le zinc-éthyle et le stibéthyle.

L'*oxyde de plombéthyle* et plusieurs autres dérivés du même radical ont été obtenus dans ces derniers temps.

Le tableau suivant en présente la liste :

Oxyde de plombéthyle hydraté.	»
Chlorure de plombéthyle . . .	$C^{12}H^{15}Pb^2,Cl$.
Bromure de plombéthyle . . .	$C^{12}H^{15}Pb^2,Br$.
Azotate de plombéthyle	$C^{12}H^{15}Pb^2O,AzO^5$.
Sulfate de plombéthyle	$C^{12}H^{15}Pb^2O,SO^3$.
Carbonate de plombéthyle. . .	$C^{12}H^{15}Pb^2O,CO^2$. (M. Lœwig.)

L'oxyde de plombéthyle est une base énergique.

L'arsenic se combine en deux proportions différentes avec l'éthyle. A chacun de ces *arsénéthyles* correspond une série distincte de composés dont voici les formules :

Arséniobiéthyle $(C^4H^5)^2As = C^8H^{10}As$. .	Arséniotriéthyle $(C^4H^5)^3As = C^{12}H^{15}As$.
. . . » . . . . . » . .	Oxyde d'arséniotriéthyle. $C^{12}H^{15}As,O^2$.
Iodure d'arséniobiéthyle. . $C^8H^{10}As,I$.	Iodure d'arséniotriéthyle. $C^{12}H^{15}As,I^2$.
. . . » . . . . . » . .	Sulfure d'arséniotriéthyle $C^{12}H^{15}As,S^2$.

En comparant la formule de l'arséniobiéthyle à celle du cacodyle, on voit que ces deux corps présentent une constitution analogue :

$$\underbrace{As(C^4H^5)^2.}_{\text{Arséniobiéthyle.}} \quad \underbrace{As(C^2H^3)^2.}_{\text{Cacodyle.}}$$

Ce rapprochement n'est pas le seul qui puisse être établi entre ces composés : ils ont tous deux une grande tendance à s'enflammer au contact de l'air en répandant une odeur pénétrante et des vapeurs d'acide arsénieux, et leurs combinaisons correspondantes sont isomériques entre elles.

Lorsqu'on fait réagir l'éther iodhydrique sur l'arséniotriéthyle, il se produit un iodure d'*arséniotriéthylium* (radical nouveau, analogue au stibéthylium) (M. Landolt).

On a signalé deux composés différents de bismuth et d'éthyle. Ce sont :

Le bismuthéthyle	C^4H^5Bi.	(M. Dunhaupt.)
Et le bismuthtriéthyle	$(C^4H^5)^3Bi$.	(M. Frankland.)

Les combinaisons du bismuthtriéthyle s'obtiennent très difficilement, tandis qu'on prépare facilement les dérivés du bismuthéthyle.

Voici la liste de ces dérivés :

Oxyde de bismuthéthyle.	»
Chlorure de bismuthéthyle.	»
Iodure de bismuthéthyle	C^4H^5Bi,I^2.
Sulfure de bismuthéthyle	»
Azotate de bismuthéthyle.	$C^4H^3BiO^2,2AzO^5$.
Sulfate de bismuthéthyle	»

Le *mercuréthyle* n'a pas encore été isolé ; mais on connaît plusieurs dérivés de ce radical.

Les combinaisons du mercuréthyle sont fort peu stables. Elles se détruisent promptement sous l'influence de la radiation solaire. Elles ont pour formules :

Chlorure de mercuréthyle. .	$C^4H^5Hg^2,Cl$.
Bromure de mercuréthyle. .	$C^4H^5Hg^2,Br$.
Iodure de mercuréthyle. . .	$C^4H^5Hg^2,I$.
Sulfure de mercuréthyle. . .	$C^4H^5Hg^2,S$.
Azotate de mercuréthyle . .	$C^4H^5Hg^2O,AzO^5$.
Sulfate de mercuréthyle. . .	$C^4H^5Hg^2O,SO^3$.

(M. Strecker.)

ACTION DU CHLORE SUR L'HYDROGÈNE BICARBONÉ.

LIQUEUR DES HOLLANDAIS. $C^4H^4Cl^2 = C^4H^3Cl,HCl$.

C^4	300,00	24,26
H^4	50,00	4,04
Cl^2	886,40	71,70
	1236,40	100,00

Le chlore et l'hydrogène bicarboné se combinent à volumes égaux pour former un corps huileux que l'on nomme *liqueur des Hollandais*.

Propriétés.

La liqueur des Hollandais est incolore, d'une odeur éthérée et d'une saveur douceâtre. Sa densité, prise à 18°, est égale à 1,24. Elle entre en ébullition à 85°; la densité de sa vapeur est égale à 3,448. Elle est combustible et brûle avec une flamme verte, qui répand d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. On peut la distiller sur de l'acide sulfurique sans lui faire subir la moindre altération. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Si l'on fait passer la liqueur des Hollandais dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, elle se décompose, dégage de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène protocarboné, et laisse un résidu de charbon sur la paroi intérieure du tube.

Le phosphore se dissout facilement à chaud dans la liqueur des Hollandais.

Le gaz ammoniac réagit sur la liqueur des Hollandais en vapeur : il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et un gaz inflammable. (Robiquet et Colin.)

La liqueur des Hollandais soumise à l'action des monosulfures et des polysulfures alcalins, donne naissance à des corps sulfurés, blancs et solides, qui ont pour formules :

C^4H^3S,HS,
$C^4H^3S^3,HS$,
$C^4H^3S^4,HS$, etc.
(MM. Loewig et Weidmann.)

Lorsqu'on traite la liqueur des Hollandais par du potassium, ou mieux par une dissolution alcoolique de potasse, il se sépare 1 équivalent d'acide chlorhydrique, et l'on obtient un gaz C^4H^3Cl que l'on nomme *hydrogène bicarboné monochloré*. Ce gaz a une odeur alliacée et se liquéfie à —17°; il est inflammable et brûle avec une flamme rouge bordée de vert; il se dissout à peine dans l'eau ; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

C'est la réaction de la potasse sur la liqueur des Hollandais $C^4H^4Cl^2 + KO = HO + KCl + C^4H^3Cl$, qui a fait donner à ce composé la formule C^4H^3Cl,HCl.

Lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène bicarboné monochloré C^4H^3Cl sur du perchlorure d'antimoine, qu'on distille le produit et qu'on le rectifie ensuite sur la chaux, on obtient la *liqueur des Hollandais bichlorée*, qui a pour formule $C^4H^2Cl^2,HCl$.

Ce corps est huileux, d'une odeur éthérée ; il bout à 115°. Sa densité, prise à 17°, est égale à 1,412. Lorsqu'on le traite par la potasse, il se décompose et donne naissance à l'hydrogène bicarboné bichloré $C^4H^2Cl^2$, qui est un liquide d'une odeur alliacée et dont le point d'ébullition est environ de 40°.

Si l'on soumet à l'influence du chlore le corps $C^4H^2Cl^2$, on obtient la liqueur des Hollandais trichlorée C^4HCl^3,HCl. Cette substance est huileuse. Sa densité est de 1,576. Elle bout à 135°. Quand on la traite par une dissolution alcoolique de potasse, elle donne l'hydrogène bicarboné trichloré C^4HCl^3.

Lorsqu'on épuise enfin l'action du chlore sur les composés précédents, on obtient toujours le sesquichlorure de carbone de Faraday C^4Cl^6.

En résumant l'action du chlore sur l'hydrogène bicarboné, on voit que 1 équivalent d'hydrogène se trouve successivement éliminé à l'état d'acide chlorhydrique, et remplacé par 1 équivalent de chlore. L'hydrogène enlevé forme de l'acide chlorhydrique qui reste dans la combinaison ; on peut alors l'enlever au moyen de la dissolution alcoolique de potasse. On obtient ainsi les deux séries suivantes :

C^4H^4	qui, par la potasse, donne	C^4H^4.
C^4H^3Cl,HCl	—	C^4H^3Cl.
$C^4H^2Cl^2,HCl$	—	$C^4H^2Cl^2$.
C^4HCl^3,HCl	—	C^4HCl^3.
C^4Cl^6.		

Les corps chlorés dérivant de l'hydrogène bicarboné par substitution représentent tous 4 volumes, comme l'hydrogène bicarboné C^4H^4. On voit donc que le groupement moléculaire de l'hydrogène bicarboné reste conservé dans les produits qui en dérivent. (M. Regnault.)

Cette série de composés est du reste analogue à celle que M. Laurent avait obtenue avec la naphtaline.

Préparation.

La liqueur des Hollandais se prépare en faisant arriver dans un grand ballon du chlore et de l'hydrogène bicarboné humides. La combinaison a lieu avec dégagement de chaleur, et la liqueur des Hollandais se condense en gouttelettes huileuses sur les parois du ballon.

Lorsqu'on veut obtenir de grandes quantités de liqueur des Hollandais, on fait rendre les deux gaz dans un ballon à trois tubulures, qui a été disposé de telle façon que l'une de ces tubulures plonge dans un vase contenant de l'eau. A mesure que la combinaison s'opère, la liqueur des Hollandais tombe dans ce vase ; on la lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, et on la rectifie sur du chlorure de calcium.

En faisant passer un courant d'hydrogène carboné dans de l'acide chlorochromique, on produit aussi de la liqueur des Hollandais.

Le perchlorure d'antimoine saturé de gaz oléfiant donne, quand on le soumet à la distillation, une assez grande quantité de liqueur des Hollandais.

ACTION DU BRÔME SUR L'HYDROGÈNE BICARBONÉ.

Le brôme se combine avec l'hydrogène bicarboné et produit une substance C^4H^3Br,HBr qui correspond à la liqueur des Hollandais. Pour obtenir ce composé, on fait tomber goutte à goutte du brôme dans un flacon rempli de gaz oléfiant. Ces deux corps s'unissent aussitôt et forment un liquide éthéré qu'on purifie, après l'avoir lavé avec une eau alcaline, en le distillant d'abord sur de l'acide sulfurique et ensuite sur de la baryte anhydre. (Sérullas.)

A l'état de pureté le composé C^4H^3Br,HBr est incolore ; il a une odeur éthérée très agréable, une saveur chaude et sucrée. Il bout à 132°,8 sous la pression de 756^{mm},90, et se solidifie à — 13° en une masse blanche ayant l'aspect du camphre. (M. Pierre.)

En traitant le composé C^4H^3Br,HBr par une dissolution alcoolique de potasse, on obtient un gaz d'une odeur alliacée, facile à condenser, et qui a pour formule C^4H^3Br. C'est l'hydrogène bicarboné monobromé ; la densité de ce gaz est égale à 1,52 (M. Regnault).

ACTION DE L'IODE SUR L'HYDROGÈNE BICARBONÉ.

Lorsque après avoir introduit de l'iode dans un flacon rempli de gaz oléfiant, on l'expose à la radiation solaire, il se forme une combinaison cristalline C^4H^3I,HI qui correspond à la liqueur des Hollandais (M. Faraday).

Le même composé se produit quand on fait passer un courant d'hydrogène bicarboné dans un matras contenant de l'iode et chauffé à 60° (M. Regnault).

Ce corps prend encore naissance lorsqu'on fait passer de l'éther iodhydrique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge (M. E. Kopp).

Le composé C^4H^3I,HI se présente en aiguilles soyeuses, en prismes ou

en tables incolores, qui ont une odeur agréable et une saveur légèrement sucrée. Ces cristaux sont volatils ; ils fondent vers 73° et se décomposent à une température plus élevée ; si on les chauffe à la flamme d'une lampe à alcool, ils brûlent en dégageant de l'iode et de l'acide iodhydrique.

En traitant le composé C^4H^3I,HI par une dissolution alcoolique de potasse, on obtient l'hydrogène bicarboné mono-iodé C^4H^3I. Ce corps est liquide, incolore, d'une odeur alliacée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il entre en ébullition vers 56°. Sa densité est égale à 1,98 (M. Regnault).

ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL.

Si l'on fait arriver du chlore dans de l'alcool humide, on n'obtient que les produits de l'oxydation de l'alcool que nous avons décrits précédemment. Mais lorsque l'alcool est anhydre, 2 équivalents de chlore lui enlèvent 2 équivalents d'hydrogène et le transforment en aldéhyde :

$$C^4H^6O^2 + Cl^2 = C^4H^4O^2 + 2HCl.$$

En continuant à faire agir le chlore sur l'alcool, 6 équivalents de ce gaz entrent dans la réaction, et forment de l'acide chlorhydrique et un nouveau corps qui a reçu le nom de *chloral :*

$$C^4H^4O^2 + Cl^6 = \underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}} + 3HCl.$$

CHLORAL. $C^4HCl^3O^2$.

C^4	300,00		16,28
H	12,50		0,67
Cl^3	1329,60		72,17
O^2	200,00		10,88
	1842,10		100,00

Ce corps peut être considéré comme de l'aldéhyde dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 équivalents de chlore. Le chloral est liquide, oléagineux ; son odeur pénétrante provoque le larmoiement ; sa saveur est caustique. Il bout à 94° et distille sans altération ; sa densité, prise à 18°, est égale à 1,502. Il se dissout en grande quantité dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on fait chauffer le chloral avec de l'acide azotique fumant ou bien encore avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, il se convertit en acide trichloracétique. (M. Kolbe.)

On connaît un hydrate de chloral $C^4HCl^3O^2,HO$ qui est cristallisé et soluble dans l'eau. Cet hydrate se décompose en présence des alcalis en formiate et en chloroforme :

$$C^4HCl^3O^2,HO + KO = \underbrace{KO,C^2HO^3}_{\text{Formiate de potasse.}} + \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}}$$

Dans quelques circonstances le chloral se combine avec 2 équivalents d'eau et forme un nouvel hydrate, qui cristallise en rhomboèdres.

L'hydrate de chloral traité par de l'acide sulfurique se change en une substance blanche et cristallisable qui a été nommée *chloralide* (M. Stædeler).

Le chloral éprouve spontanément une modification isomérique et se transforme en un corps blanc amorphe, que l'on nomme *chloral insoluble*.

En soumettant le chloral insoluble à l'action de la chaleur, on reproduit le chloral liquide.

L'acide azotique fumant convertit le chloral insoluble en acide trichloracétique.

Il est probable que le chloral est un des termes de la chloruration de l'aldéhyde. On peut admettre, en effet, l'existence de corps chlorés qui viendraient se placer avant le chloral et qui auraient pour formules $C^4H^3ClO^2$ et $C^4H^2Cl^2O^2$.

ACTION DU BRÔME ET DE L'IODE SUR L'ALCOOL.

BROMAL. $C^4HBr^3O^2$. — IODAL.

Le brôme et l'iode forment avec l'alcool des composés qui correspondent exactement au chloral et qui ont reçu les noms de *bromal* et d'*iodal*.

Le bromal $C^4HBr^3O^2$ est liquide, huileux, d'une odeur pénétrante; sa densité est égale à 3,34. Il bout vers 100° et distille sans altération. Il se dissout dans l'alcool, dans l'eau et dans l'éther. Les alcalis le décomposent en formiate et en bromoforme.

Pour obtenir le bromal on ajoute, par petites portions, 3 ou 4 parties de brôme dans 1 partie d'alcool anhydre. Le mélange est abandonné à lui-même pendant dix à douze jours, puis soumis à la distillation. Lorsque les trois quarts du liquide ont passé dans le récipient, on dissout le résidu dans de l'eau distillée et l'on évapore doucement la liqueur. Il se dépose alors des cristaux d'hydrate de bromal, qui, rectifiés sur de l'acide sulfurique, donnent du bromal anhydre.

On prépare aussi le bromal en traitant l'éther par le brôme.

(M. Loewig.)

L'iodal est liquide ; il bout à + 25°. Ce corps se produit quand on ajoute, par petites portions, de l'iode dans un mélange d'alcool et d'acide azotique. (Aimé.)

ACTION DU CHLORE SUR L'ÉTHER.

Lorsqu'on fait agir, à la lumière diffuse, le chlore sur l'éther, il se produit un composé chloré découvert par M. Malaguti, et qui a été nommé *éther bichloré :*

$$C^4H^5O + Cl^4 = C^4H^3Cl^2O + 2HCl.$$

L'éther bichloré est liquide, incolore, de consistance oléagineuse, sans action sur les couleurs végétales; il bout à 140° en se décomposant partiellement ; il se transforme en acide acétique sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse :

$$C^4H^3Cl^2O + 3KO = KO,C^4H^3O^3 + 2KCl.$$

L'éther bichloré, chauffé avec du potassium, cède à ce métal 1 équivalent de chlore et donne un nouveau composé C^4H^3ClO.

Soumis à l'action de l'acide sufhydrique, l'éther bichloré donne naissance à deux corps sulfurés :

$C^4H^3S^2O$.
C^4H^3SClO.

(M. Malaguti.)

La production de ces deux corps est représentée par les formules suivantes :

$$C^4H^3Cl^2O + 2HS = 2HCl + C^4H^3S^2O.$$
$$C^4H^3Cl^2O + HS = HCl + C^4H^3SClO.$$

Sous l'influence de la radiation solaire, le chlore enlève à l'éther tout son hydrogène et produit un composé cristallin C^4Cl^5O qui a été nommé *éther perchloré :*

$$C^4H^5O + Cl^{10} = 5HCl + C^4Cl^5O.$$

L'éther perchloré est solide; il cristallise en octaèdres réguliers; il fond à 69° et se volatilise à 280° (M. Regnault).

Sous l'influence d'une température de 300°, les vapeurs d'éther perchloré se dédoublent en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde chloré $C^4Cl^4O^2$:

$$2(C^4Cl^5O) = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2.$$

(M. Malaguti.)

L'éther perchloré, soumis à l'influence du monosulfure de potassium, donne naissance à un corps nouveau nommé *chloroxéthose :*

$$C^4Cl^5O + 2KS = 2KCl + S^2 + \underbrace{C^4Cl^3O}_{\text{Chloroxéthose.}}$$

(M. Malaguti.)

Le chloroxéthose est liquide, oléagineux, incolore, d'une odeur agréable, d'une saveur sucrée. Sa densité est de 1,654. Il bout à 210°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Le chloroxéthose, traité par le chlore, régénère de nouveau l'éther perchloré C^4Cl^5O.

Le brôme se combine avec le chloroxéthose, et produit le *bromure de chloroxéthose* $C^4Cl^3OBr^6$, qui a la même forme cristalline que l'éther perchloré.

ALDÉHYDE PERCHLORÉ. $C^4Cl^4O^2$.

Ce corps a été découvert par M. Malaguti en examinant l'action de la chaleur sur l'éther perchloré. Il est liquide, volatil et fumant ; il bout vers 105°. Son odeur est suffocante et insupportable ; il tache la peau en blanc. Sous l'influence de l'eau, l'aldéhyde perchloré se change en acide chlorhydrique et en acide chloracétique.

L'alcool transforme l'aldéhyde perchloré en acide chlorhydrique et éther chloracétique.

ACTION DES ACIDES SUR L'ALCOOL.

En traitant des généralités sur les éthers, nous avons dit que les acides, relativement à leur action sur l'alcool, pouvaient être partagés en quatre classes :

1° Acides qui produisent de l'éther C^4H^5O. Ces acides ont, en général, une grande affinité pour l'eau.

2° Acides formant des éthers acides (acides viniques). Les acides qui appartiennent à cette classe sont souvent polybasiques.

3° Acides qui forment des éthers dans lesquels l'équivalent d'oxygène de l'éther ordinaire C^4H^5O se trouve remplacé par 1 équivalent d'un autre métalloïde. Les acides qui donnent naissance à cette classe d'éthers sont les hydracides.

4° Acides qui produisent des éthers neutres (éthers composés) formés par la combinaison de 1 équivalent de l'acide anhydre avec l'éther ordinaire C^4H^5O.

Nous avons déjà parlé de l'éther ordinaire, il nous reste à parler des éthers qui appartiennent aux trois autres groupes.

ACIDES VINIQUES.

ACIDE SULFOVINIQUE. $C^4H^5O^7S^2,HO = C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.

C^4	300,00	19,04
H^5	62,50	3,96
O^7	700,00	44,44
S^2	400,00	25,39
HO	112,50	7,17
	1575,00	100,00

Propriétés.

L'acide sulfovinique est incristallisable; il possède une réaction très acide; il se décompose facilement par l'ébullition, régénère de l'acide sulfurique et donne naissance à de l'alcool et à de l'éther. Cet acide doit jouer un rôle dans l'éthérification, car il prend naissance toutes les fois que l'alcool est en contact avec l'acide sulfurique; quelques chimistes pensent même que l'éther provient de la décomposition de l'acide sulfovinique. Il est à remarquer que dans l'acide sulfovinique, comme du reste dans tous les acides *viniques*, les propriétés de l'acide qui est en combinaison avec la molécule d'éther se trouvent complétement masquées : ainsi l'acide sulfovinique ne précipite pas les sels de baryte.

L'acide sulfovinique, soumis à la distillation, produit de l'éther, de l'acide sulfureux et une substance huileuse encore peu connue, à laquelle on a donné le nom d'*huile de vin*. Cette huile se forme également dans la distillation des sulfovinates.

Préparation.

On prépare cet acide directement, en faisant arriver dans de l'acide sulfurique hydraté de la vapeur d'éther, ou, plus facilement, en chauffant des poids égaux d'acide sulfurique et d'alcool. Ce mélange ne doit pas être chauffé au delà de 125°; à partir de cette température, et surtout vers 140°, l'acide sulfovinique se décompose et donne naissance à de l'eau et à de l'éther qui distillent (M. Liebig).

L'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool, se divise en deux parties, dont l'une s'unit à l'éther pour produire l'acide sulfovinique; tandis que l'autre, qui a absorbé l'eau abandonnée par l'alcool, reste à l'état de liberté dans le mélange. On sature la liqueur par du carbonate de baryte; l'acide sulfurique qui est libre forme un sulfate de baryte insoluble, tandis que le sulfovinate de baryte reste en dissolution; on décompose ce sel par l'acide sulfurique étendu, et l'on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse.

SULFOVINATES.

Tous les sulfovinates sont solubles et cristallisent souvent avec facilité. Ces sels sont décomposés à la température de l'ébullition de l'eau, régénèrent de l'acide sulfurique et un sulfate métallique, en donnant naissance à de l'alcool et à de l'éther.

M. Marchand a soumis les sulfovinates à une étude complète, et a déterminé leur composition; nous donnerons ici la formule des principaux sulfovinates :

Sulfovinate de potasse	$KO,C^4H^5O,(SO^3)^2$.
Sulfovinate de soude.	$NaO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate d'ammoniaque. .	$AzH^3,HO,C^4H^5O,(SO^3)^2$.
Sulfovinate de lithine.	$LiO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de baryte.	$BaO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de strontiane. . .	$StO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de chaux.	$CaO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de magnésie . . .	$MgO,C^4H^5O,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfovinate de manganèse . .	$MnO,C^4H^5O,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfovinate de zinc.	$ZnO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de cadmium . . .	$CdO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de cobalt.	$CoO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de nickel.	$NiO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de cuivre.	$CuO,C^4H^5O,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfovinate de plomb.	$PbO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$. / $PbO,C^4H^5O,(SO^3)^2$.
Sulfovinate d'argent	$AgO,C^4H^5O.(SO^3)^2$.

Sulfovinate de potasse. — Le sulfovinate de potasse se présente en lamelles incolores, qui sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Ce sel tombe en déliquescence à l'air humide.

Sulfovinate de baryte. — Ce sel forme en cristallisant des prismes à base rhombe, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau, dans l'alcool, et qui perdent dans le vide leur eau de cristallisation.

La dissolution de sulfovinate de baryte s'altère par une ébullition prolongée et dépose du sulfate de baryte.

Sulfovinate de chaux. — Le sulfovinate de chaux cristallise en tables hexagonales minces et allongées, qui sont solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ce sel devient anhydre quand on l'expose dans le vide; il commence à se décomposer vers 140°.

Sulfovinate de plomb. — Ce sel s'obtient en tables incolores, solubles

dans l'eau et dans l'alcool. Le sulfovinate de plomb perd son eau de cristallisation lorsqu'on l'expose dans le vide ou bien quand on le soumet à l'action de la chaleur.

En faisant digérer une dissolution de ce sel avec de l'oxyde de plomb récemment préparé, on obtient un sous-sulfovinate de plomb incristallisable.

Sulfovinate d'argent. — Ce sel est blanc, cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HYDROGÈNE BICARBONÉ.

L'hydrogène bicarboné, traité par l'acide sulfurique anhydre, donne un acide présentant une grande analogie avec l'acide sulfovinique et qui a reçu le nom d'*acide althionique* (M. Regnault).

Si l'on fait réagir 4 équivalents d'acide sulfurique sur 1 équivalent d'hydrogène bicarboné, il se produit un composé qui a été nommé *sulfate de carbyle*, et qui a pour formule $C^4H^4(SO^3)^4$.

Le sulfate de carbyle dans son contact avec l'eau donne naissance à un acide, l'*acide éthionique*, qui a pour formule $C^4H^4,(SO^3)^4,2HO$. L'acide éthionique forme avec la baryte un sel qui a pour formule $(BaO)^2,C^4H^4,(SO^3)^4,HO$.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide éthionique dans l'eau, une partie de l'acide sulfurique se trouve éliminée et l'on obtient un acide isomère de l'acide sulfovinique, que l'on nomme *acide iséthionique* et qui a pour formule $C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$. Les acides éthionique et iséthionique se produisent encore lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique en excès sur l'alcool et sur l'éther. (M. Magnus.)

HUILE DE VIN LÉGÈRE. — HUILE DE VIN PESANTE.

Lorsqu'on distille de l'alcool avec un grand excès d'acide sulfurique, ou qu'on chauffe des sulfovinates, on obtient des corps huileux mal déterminés qui ont été désignés sous le nom d'*huile douce de vin*, et d'*huile de vin pesante*. Ce dernier corps possède une odeur aromatique agréable ; il est plus pesant que l'eau ; il entre en ébullition à 280° ; il paraît avoir pour formule $C^4H^5O,C^4H^4,(SO^3)^2$. L'huile de vin pesante se décompose dans l'eau bouillante en acide sulfovinique et en une substance qui a reçu le nom d'*huile de vin légère*.

L'huile de vin légère est un mélange de deux carbures d'hydrogène découverts par Serullas, et isomériques avec l'hydrogène bicarboné.

L'un de ces carbures est solide, on le nomme *éthérine ;* l'autre est liquide, on lui a donné le nom d'*éthérole*. Ces deux carbures se volatilisent à une température de 280° environ.

ACIDE PHOSPHOVINIQUE. $C^4H^5O^6Ph,2HO = C^4H^5O,PhO^5,2HO$.

C^4	300,00	18,89
H^5	62,50	3,93
O^6	600,00	37,79
Ph	400,00	25,19
$(HO)^2$	225,00	14,10
	1587,50	100,00

Propriétés.

L'acide phosphovinique est incristallisable; il agit fortement sur la teinture de tournesol. On peut faire bouillir sa dissolution, quand elle est étendue, sans la décomposer; mais quand elle est concentrée, elle se détruit en régénérant de l'acide phosphorique et en dégageant de l'alcool, de l'éther et de l'huile de vin.

Tous les phosphovinates sont solubles dans l'eau; plusieurs cristallisent avec facilité, et présentent une grande analogie avec les sulfovinates.

Le phosphovinate de baryte a pour formule $(BaO)^2,C^4H^5O,PhO^5,12HO$. Il est beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud.

Préparation.

Pour obtenir l'acide phosphovinique, on mêle ensemble 100 parties d'alcool à 95° et 100 parties d'acide phosphorique sirupeux; on chauffe le mélange jusqu'à 80° et on le maintient pendant quelque temps à cette température; on l'abandonne à la température ordinaire pendant vingt-quatre heures; on l'étend d'eau, puis on le sature par du carbonate de baryte; on filtre et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle laisse déposer des cristaux de phosphovinate de baryte. Ce sel de baryte décomposé par l'acide sulfurique donne de l'acide phosphovinique. Cet acide doit être évaporé dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse. (Pelouze.)

ACIDE PHOSPHOBIVINIQUE. $(C^4H^5O)^2,PhO^5,HO$.

Lorsqu'on met de l'acide phosphorique anhydre sous une cloche en contact avec des vapeurs d'éther, il se forme une masse jaune, visqueuse, qui se liquéfie à la longue. En étendant d'eau la liqueur et en la traitant par l'acétate de plomb, on obtient un précipité de phosphovinate de

plomb insoluble, tandis qu'il reste en dissolution du phosphobivinate de plomb que l'on peut faire cristalliser par évaporation. En traitant ce sel par l'hydrogène sulfuré, on met en liberté l'acide phosphobivinique. Cet acide est huileux. Il produit avec la chaux un sel cristallisable qui a pour formule : $CaO,(C^4H^5O)^2,PhO^5$.

A 180°, le phosphobivinate de plomb entre en fusion, et, à une chaleur plus élevée, il se décompose, en donnant naissance à un liquide incolore, neutre, que l'on considère comme l'*éther phosphorique neutre* $(C^4H^5O)^3,PhO^5$.

L'alcool absolu donne aussi, par l'action de l'acide phosphorique anhydre, de l'acide phosphovinique et de l'acide phosphobivinique.

(M. Woegeli.)

ACIDE ÉTHÉROPHOSPHOREUX. $C^4H^5O,PhHO^4,HO$.

L'acide éthérophosphoreux a été découvert par M. Wurtz, qui l'a obtenu par la réaction du protochlorure de phosphore sur l'alcool. Il présente peu de stabilité à l'état isolé. Il forme des sels en s'unissant aux bases. M. Wurtz a analysé les éthérophosphites de baryte, de potasse, de plomb et de cuivre.

ACIDE SULFOXYPHOSPHOVINIQUE. C^4H^5O,PhS^3O^2,HO.

Cet acide a été découvert par M. Cloëz. On l'obtient par l'action du chlorosulfure de phosphore sur l'alcool ordinaire.

Les sulfoxyphosphovinates de potasse et de soude sont solubles dans l'alcool.

ACIDE ARSÉNIOVINIQUE. $(C^4H^5O)^2,AsO^5,HO$.

M. F. Darcet a obtenu un acide arséniovinique en chauffant de l'acide arsénique avec de l'alcool concentré. L'arséniovinate de baryte a pour formule : $BaO,(C^4H^5O)^2,AsO^5$. L'acide arséniovinique peut donc être comparé à l'acide phosphobivinique.

ACIDE CARBOVINIQUE. $C^6H^5O^5,HO = C^4H^5O,(CO^2)^2,HO$.

C^6	450,00	40,00
H^5	62,50	5,55
O^5	500,00	44,44
HO	112,50	10,01
	1125,00	100,00

On prépare le carbovinate de potasse $KO,C^4H^5O,(CO^2)^2$ en faisant arriver de l'acide carbonique dans un mélange de potasse et d'alcool anhydre. Il se précipite un mélange de carbonate, de bicarbonate et de carbovinate de potasse. On traite le mélange par de l'alcool absolu, qui ne dissout

que le carbovinate de potasse. Ce sel cristallise en belles paillettes nacrées ; on peut en retirer l'acide carbovinique en le traitant par l'acide hydrofluosilicique.

L'acide carbovinique est à peine connu. (MM. Dumas et Péligot.)

ACIDE OXALOVINIQUE. $C^4H^5O,(C^2O^3)^2,HO$.

L'acide oxalovinique est peu stable : il supporte cependant une température de 100° sans se décomposer. Les oxalovinates sont en général solubles dans l'eau.

On prépare l'oxalovinate de potasse en traitant avec précaution l'éther oxalique par de l'alcool et une petite quantité de potasse.

Ce sel cristallise en paillettes comme le précédent, et donne de l'acide oxalovinique quand on le traite par l'acide hydrofluosilicique.

(M. Mitscherlich.)

ACIDE CHLOROXALOVINIQUE. $C^4Cl^5O,(C^2O^3)^2,HO$.

M. Malaguti a obtenu l'acide chloroxalovinique, dans lequel tout l'hydrogène de l'éther est remplacé par du chlore en dissolvant dans de l'ammoniaque l'éther oxamique perchloré C^4Cl^5O,C^4O^5,AzH^2.

Après avoir fait agir de l'ammoniaque sur l'éther oxamique perchloré, on ajoute à la dissolution un léger excès de carbonate de soude, on évapore à siccité dans le vide ; l'ammoniaque se trouve ainsi déplacée par la soude. On reprend par l'eau ; on sature la soude par l'acide sulfurique, on évapore au bain-marie, et l'on traite le résidu par de l'alcool absolu qui dissout l'acide chloroxalovinique. Cet acide cristallise en aiguilles incolores ; il blanchit la langue, sa saveur est brûlante ; il est déliquescent et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il forme avec les bases des sels cristallisables.

ACIDE BISULFOCARBOVINIQUE, ACIDE XANTHIQUE. $C^6H^5OS^4,HO$ $= C^4H^5O,(CS^2)^2,HO$.

C^6	450,00	29,50
H^5	62,50	4,09
O	100,00	6,55
S^4	800,00	52,45
HO	112,50	7,41
	1525,00	100,00

Le sulfure de carbone CS^2, qui présente, comme on le sait, une certaine analogie avec l'acide carbonique CO^2, peut, comme ce dernier acide, réagir sur l'alcool en présence de la potasse, et former un sel $KO,C^4H^5O,(CS^2)^2$, qui a été nommé xanthate ou mieux bisulfocarbovinate

de potasse. Ce sel correspond en effet au carbovinate de potasse $KO,C^4H^5O,(CO^2)^2$; le soufre du sulfure de carbone remplace l'oxygène de l'acide carbonique.

L'acide bisulfocarbovinique s'obtient en versant de l'acide chlorhydrique étendu sur du bisulfocarbovinate de potasse. Cet acide est liquide, oléagineux, incolore, plus pesant que l'eau ; son odeur est forte et désagréable ; il rougit d'abord le papier de tournesol et le décolore ensuite. Il est combustible et répand en brûlant une odeur d'acide sulfureux ; il se décompose facilement sous l'influence de la chaleur. L'eau ne le dissout pas.

Les bisulfocarbovinates alcalins sont solubles dans l'eau ; les autres bisulfocarbovinates sont jaunes et insolubles. Le sel de potasse est remarquable par sa belle cristallisation ; il forme de longues aiguilles brillantes et incolores, qui jaunissent au contact de l'air.

Le sel de baryte se présente en masse visqueuse qui, sous l'influence de l'eau, se convertit en un sel cristallin ayant pour formule : $BaO,C^4H^5O,(CS^2)^2,2HO$. (M. Zeise.)

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur les bisulfocarbovinates de potasse ou de plomb, on obtient un gaz et deux corps sulfurés liquides mal déterminés (M. Couerbe). Il se forme en outre, dans ces distillations, un composé très fétide qui sera étudié plus loin, sous le nom de *mercaptan*.

ACIDE TARTROVINIQUE. $C^{12}H^9O^{11},HO = C^4H^5O,C^8H^4O^{10},HO$.

C^{12}	900,00	40,44
H^9	112,50	5,04
O^{11}	1100,00	49,48
HO	112,50	5,04
	2225,00	100,00

Cet acide se produit en chauffant de l'acide tartrique et de l'alcool. On sature le mélange par du carbonate de baryte, on filtre, et l'on fait cristalliser le tartrovinate de baryte $BaO,C^4H^5O,C^8H^4O^{10}$. Ce sel, traité par l'acide sulfurique, donne l'acide tartrovinique, qui cristallise en prismes allongés à base rhombe. Cet acide est très soluble dans l'eau et l'alcool, et insoluble dans l'éther. Il se décompose, par l'action prolongée de l'eau, en alcool et en acide tartrique.

Les tartrovinates cristallisent facilement et se changent en tartrates quand on les soumet à l'action prolongée de l'eau bouillante.

(M. Guérin-Warry.)

ACIDE PARATARTROVINIQUE. $C^4H^5O,C^8H^4O^{10},HO$.

L'acide paratartrique, chauffé avec de l'alcool, donne l'acide paratartrovinique, isomère de l'acide tartrovinique.

L'acide paratartrovinique forme des prismes rhomboïdaux, déliquescents à l'air, solubles dans l'eau et l'éther.

Les paratartrovinates sont cristallins et présentent les mêmes propriétés que les tartrovinates correspondants. (M. Guérin-Warry.)

ACIDE MÉCONOVINIQUE. $C^{18}H^6O^{12},2HO = C^4H^5O,C^{14}HO^{11},2HO$.

C^{18}	1350,00		47,36
H^6	75,00		2,63
O^{12}	1200,00		42,10
$(HO)^2$	225,00		7,91
	2850,00		100,00

L'acide méconovinique forme des aiguilles incolores, qui fondent à 158° et se dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution d'acide méconovinique colore les sels de peroxyde de fer en rouge de sang.

Les méconovinates sont remarquables par leur stabilité. Le sel de baryte est cristallin et de couleur jaune. Le méconovinate d'argent a pour formule : $AgO,HO,C^4H^5O,C^{14}HO^{11},2HO$.

Pour obtenir l'acide méconovinique, on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide méconique dans l'alcool absolu. La liqueur, abandonnée à elle-même, dépose des aiguilles d'acide méconovinique, que l'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Les eaux mères de ces cristaux, soumises à l'évaporation, donnent un liquide huileux qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline.

Ce produit est un acide nouveau, qui a pour formule $(C^4H^5O)^2,C^{14}HO^{11},HO$, et que l'on a nommé *acide méconobivinique*.

ACIDE COMÉNOVINIQUE. $C^{16}H^7O^9,HO = C^4H^5O,C^{12}H^2O^8,HO$.

C^{16}	1200,00		52,17
H^7	87,50		3,80
O^9	900,00		39,13
HO	112,50		4,90
	2300,00		100,00

Cet acide forme des aiguilles anhydres qui fondent vers 135°, et se subliment en partie à cette température.

L'acide coménovinique est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il coagule l'albumine et colore en rouge les sels de peroxyde de fer. On le prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans de l'alcool qui tient en suspension de l'acide coménique. Lorsque cet acide est

dissous, on évapore la liqueur à sec et l'on reprend le résidu par de l'eau chaude, qui dépose, en se refroidissant, de beaux cristaux d'acide coménovinique.

Les coménovinates sont peu stables.

Nous donnons ici une liste des principaux acides viniques :

Acide arséniovinique.	$(C^4H^5O)^2,AsO^5,HO.$
Acide camphovinique	$C^4H^5O,(C^{10}H^7O^3)^2,HO.$
Acide carbovinique	$C^4H^5O,(CO^2)^2,HO.$
Acide carbamovinique.	$C^4H^5O,C^2H^2AzO^3.$
Acide chloroxalovinique.	$C^4Cl^5O,(C^2O^3)^2,HO.$
Acide coménovinique	$C^4H^5O,C^{12}H^2O^8,HO.$
Acide cyanurobivinique	$(C^4H^5O)^2,C^6Az^3O^3HO.$
Acide éthérophosphoreux	$C^4H^5O,PhHO^4,HO.$
Acide méconovinique	$C^4H^5O,C^{14}HO^{11},2HO.$
Acide méconobivinique	$(C^4H^5O)^2,C^{14}HO^{11},HO.$
Acide mellovinique	$C^4H^5O,(C^4O^3)^2,HO.$
Acide mucovinique	$C^4H^5O,C^{12}H^8O^{14},HO.$
Acide oxalovinique.	$C^4H^5O,(C^2O^3)^2,HO.$
Acide oxamovinique.	$C^4H^5O,C^4H^5AzH^2.$
Acide phosphovinique.	$C^4H^5O,PhO^5,2HO.$
Acide phosphobivinique.	$(C^4H^5O)^2,PhO^5,HO.$
Acide sulfacétovinique.	$C^4H^5O,C^4H^2O^2,(SO^3)^2,HO.$
Acide sulfocarbovinique	$C^4H^5O,CO^2,CS^2,HO.$
Acide bisulfocarbovinique (xanthique)	$C^4H^5O,(CS^2)^2,HO.$
Acide trisulfocarbovinique.	$C^4H^5S,(CS^2)^3,HO.$
Acide sulfovinique.	$C^4H^5O,(SO^3)^2,HO.$
Acide sulfoxyphosphovinique.	$C^4H^5O,PhS^2O^3,2HO.$
Acide tartrovinique	$C^4H^5O,C^8H^4O^{10},HO.$
Acide paratartrovinique	$C^4H^5O,C^8H^4O^{10},HO.$

ACTION DES HYDRACIDES SUR L'ALCOOL.

ÉTHER CHLORHYDRIQUE, C^4H^5Cl.

C^4	300,00	37,23
H^5	62,50	7,75
Cl.	443,20	55,02
	805,70	100,00

Propriétés.

Cet éther est liquide, incolore, soluble dans 24 parties d'eau. Sa densité, à 5°, est de 0,874. Il bout à 11°; aussi sa tension est-elle considérable. Lorsqu'on le verse sur la main, il s'évapore subitement et pro-

duit une vive impression de froid. Si les bouchons des appareils qui en contiennent perdent un peu et qu'ils soient légèrement humides et froids, il se produit, à leur surface, une espèce de neige blanche, cristalline, exhalant l'odeur de l'éther chlorhydrique, et qui paraît être un hydrate de cet éther. (J. Pierre.)

L'éther chlorhydrique se décompose au rouge et donne des volumes égaux d'hydrogène carboné et d'acide chlorhydrique. (M. Thenard.) Il se combine avec un certain nombre de sels. (M. Kuhlmann.)

Les propriétés du chlore se trouvent dissimulées dans cet éther ; il ne précipite pas l'azotate d'argent. Il brûle avec une flamme verte fuligineuse et donne naissance à une liqueur acide, dans laquelle on constate facilement la présence de l'acide chlorhydrique.

L'éther chlorhydrique présente une grande stabilité ; on peut, en effet, le distiller sur la potasse, sans l'altérer sensiblement.

L'ammoniaque convertit lentement l'éther chlorhydrique en chlorhydrate d'éthyliaque :

$$\underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Éther chlorhydrique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^7Az,HCl}_{\text{Chlorhydrate d'éthyliaque.}}.$$

Lorsqu'on traite l'éther chlorhydrique par un courant de chlore, on lui enlève successivement ses équivalents d'hydrogène, et on le transforme finalement en sesquichlorure de carbone de Faraday. M. Regnault a obtenu à l'état de pureté toute la série de composés chlorés qui prennent naissance dans ce cas ; il a pu déterminer leur densité, leur point d'ébullition et leur densité de vapeur. Ces résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

		Densité.	Ébullition.	Densité de vapeur.	Volumes.
Éther chlorhydrique. . . .	C^4H^5Cl	0,874	11°	2,219	4
Éther bichloré.	$C^4H^4Cl^2$	1,174	64°	3,478	4
Éther trichloré.	$C^4H^3Cl^3$	1,372	75°	4,530	4
Éther quadrichloré	$C^4H^2Cl^4$	1,539	102°	5,799	4
Éther quintichloré.	C^4HCl^5	1,640	146°	6,974	4
Sesquichlorure de carbone.	C^4Cl^6.				

La densité, le point d'ébullition et la densité de vapeur des éthers chlorhydriques chlorés augmentent donc avec la proportion de chlore. Quoique les propriétés de ces substances soient essentiellement différentes, leur molécule ne change pas ; car la condensation reste toujours la même. Les formules correspondent toutes à 4 volumes de vapeur. Si la condensation varie dans le sesquichlorure de carbone de Faraday C^4Cl^6, c'est que ce dernier corps n'appartient plus à la série de l'éther chlorhydrique.

Préparation.

L'éther chlorhydrique prend naissance toutes les fois que l'acide chlorhydrique se trouve en présence de l'éther.

On peut le préparer en distillant dans une cornue de verre des volumes égaux d'acide chlorhydrique du commerce et d'alcool; on fait communiquer la cornue avec deux flacons; le premier flacon est plein d'eau, et sert à laver l'éther chlorhydrique qui vient se condenser dans le second flacon, qu'on a entouré de glace. (M. Thenard.)

On obtient encore l'éther chlorhydrique en distillant de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique. L'éther chlorhydrique traverse un premier flacon qui contient un peu d'eau, puis un second flacon plein d'acide sulfurique, et enfin un troisième flacon laveur qui est plein d'eau. En sortant du dernier flacon, l'éther passe dans un tube rempli de chlorure de calcium, et vient se condenser dans un petit ballon entouré d'un mélange réfrigérant.

ÉTHER BROMHYDRIQUE. C^4H^5Br.

C^4	300,00	22,01
H^5	62,50	4,58
Br	1000,00	73,41
	1362,50	100,00

On prépare cet éther en mettant l'alcool en contact avec du bromure de phosphore, qui, en présence de l'eau, donne naissance, comme on le sait, à de l'acide bromhydrique; en soumettant ce mélange à la distillation, on obtient un liquide très volatil, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau, qui est l'éther bromhydrique. (Serullas.)

Suivant J. Pierre, l'éther bromhydrique bout à 40°,7, sous la pression de $0^m,757$; il a une odeur vive, éthérée, suffocante et se décompose à une température voisine du rouge sombre. L'éther bromhydrique, traité par l'ammoniaque, se transforme en bromhydrate d'éthyliaque.

ÉTHER IODHYDRIQUE. C^4H^5I.

C^4	300,00	15,39
H^5	62,50	3,20
I	1586,00	81,41
	1948,50	100,00

Cet éther a été découvert par Gay-Lussac. On l'obtient en distillant de l'alcool saturé de gaz iodhydrique; il est liquide, incolore; son odeur est éthérée; il bout à 64°,8. Sa densité est égale à 1,920. En faisant passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. M. E. Kopp a

obtenu le composé $C^4H^4I^2$. Suivant J. Pierre, cet éther se transforme en éther chlorhydrique sous l'influence du chlore.

Les métaux exercent sur l'éther iodhydrique une action toute particulière.

L'éther iodhydrique, chauffé en présence du zinc, à la température de 150°, se convertit en un mélange d'éthyle, d'hydrure d'éthyle et de gaz oléfiant :

$$\underbrace{3(C^4H^5I)}_{\text{Éther iodhydrique.}} + 3Zn = \underbrace{3(ZnI)}_{\text{Iodure de zinc.}} + \underbrace{C^4H^5}_{\text{Éthyle.}} + \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Gaz oléfiant.}}.$$

Le cadmium réagit d'une manière semblable sur l'éther iodhydrique. (M. Schuler.)

Si l'on traite l'éther iodhydrique par le zinc, en présence de l'eau, on obtient de l'hydrure d'éthyle, de l'iodure et de l'oxyde de zinc :

$$\underbrace{2(C^4H^5I)}_{\text{Éther iodhydrique.}} + 2HO + 4Zn = \underbrace{2(C^4H^6)}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} + \underbrace{2(ZnI)}_{\text{Iodure de zinc.}} + \underbrace{2(ZnO)}_{\text{Oxyde de zinc.}}$$

L'étain attaque l'éther iodhydrique et donne une masse cristalline d'iodure de stannéthyle. (MM. Cahours et Riche.)

Enfin l'alliage de potassium et d'antimoine transforme l'éther iodhydrique en stibéthyle. (M. Frankland.)

ÉTHER FLUORHYDRIQUE. C^4H^5Fl.

C^4	300,00	50,17
H^5	62,50	10,45
Fl.	235,43	39,38
	597,93	100,00

Cet éther est liquide, incolore, fluide et très volatil. Il brûle avec une flamme bleue en dégageant de l'acide fluorhydrique.

L'éther fluorhydrique attaque le verre, aussi doit-on le conserver dans un vase de platine.

Pour l'obtenir, on fait rendre des vapeurs d'acide fluorhydrique dans de l'alcool absolu et refroidi. Cet alcool, soumis ensuite à la distillation, fournit un liquide incolore, qui abandonne de l'éther fluorhydrique lorsqu'on le met en contact avec l'eau. (M. Reinsch.)

ÉTHER SULFHYDRIQUE. C^4H^5S.

C^4	300,00	53,33
H^5	62,50	11,11
S.	200,00	35,56
	562,50	100,00

M. Regnault a obtenu cet éther par double décomposition, en faisant

réagir sur l'éther chlorhydrique le monosulfure de potassium en dissolution dans l'alcool. Cette réaction peut se représenter par la formule suivante : $C^4H^5Cl + KS = KCl + C^4H^5S$.

L'éther sulfhydrique doit être lavé avec de l'eau à plusieurs reprises, puis desséché sur du chlorure de calcium.

L'éther sulfhydrique est incolore ; il bout à 75°. Sa densité est égale à 0,825 ; sa densité de vapeur est de 3,13. La formule C^4H^5S correspond à 2 volumes de vapeur. Son odeur est excessivement désagréable.

L'éther sulfhydrique, traité par le chlore, donne naissance à un produit huileux très fétide qui a pour formule C^4HCl^4S.

Le bichlorure de mercure et le bichlorure de platine forment avec l'éther sulfhydrique des composés cristallisables.

MERCAPTAN. $C^4H^6S^2 = C^4H^5S,HS$.

C^4	300,00	38,70
H^6	75,00	9,67
S^2	400,00	51,63
	775,00	100,00

L'éther sulfhydrique peut se combiner avec 1 équivalent d'hydrogène sulfuré et donner naissance à un corps qui a été nommé *mercaptan*, et qui a pour formule C^4H^5S,HS. Les partisans de la théorie de l'éthyle donnent à ce corps le nom de *sulfhydrate de sulfure d'éthyle*.

On obtient le mercaptan : 1° en chauffant un mélange de sulfovinate de chaux et de sulfure de potassium (Zeise) ; 2° en distillant de l'éther chlorhydrique sur un sulfhydrate de sulfure alcalin. (Regnault.)

Le mercaptan est liquide, incolore, fluide ; son odeur est alliacée et insupportable ; il bout à 36°. Sa densité est égale à 0,842. Il est insoluble dans l'eau, et soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le met en contact avec les oxydes métalliques, il se forme 1 équivalent d'eau, et l'hydrogène de l'acide sulfhydrique est remplacé par 1 équivalent de métal.

La formule suivante représente l'action de l'oxyde de plomb sur le mercaptan : $C^4H^5S,HS + PbO = HO + PbS,C^4H^5S$. Quelques chimistes considèrent ce composé comme formé par la combinaison du sulfure d'éthyle avec du sulfure de plomb ; d'autres l'envisagent comme une combinaison de plomb et de mercaptan et lui donnent le nom de *mercapture de plomb*.

La facilité avec laquelle le mercaptan agit sur le mercure lui a fait donner son nom, tiré de *mercurium captans*. On a aussi comparé le mercaptan à un alcool dans lequel l'oxygène serait remplacé par du soufre. L'alcool a pour formule, en effet, C^4H^5O,HO, et le mercaptan peut être représenté par C^4H^5S,HS.

La découverte du mercaptan et l'étude des mercaptures sont dues à M. Zeise.

Lorsqu'on distille un mélange de sulfovinate de potasse et de persulfure de potassium, on obtient un composé qui a pour formule $C^2H^5S^2$. Il est liquide, insoluble dans l'eau ; son point d'ébullition est à 51°. Vers la fin de la distillation, il se forme un liquide jaunâtre très peu volatil, qui a pour formule $C^4H^5S^3$.

Enfin, par l'action du sulfocyanure de potassium sur le sulfovinate de chaux, on obtient le composé $C^4H^5CyS^2$, qui est l'éther sulfocyanhydrique de l'alcool. Cet éther est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, d'une densité de 1,020 à 16°. (M. Cahours.)

Lorsqu'on fait réagir l'acide azotique sur le bisulfure d'éthyle, le mercaptan ou l'éther sulfocyanhydrique de l'alcool, on obtient un acide qui a pour formule $C^4H^5O,(SO^2)^2,HO$, et qu'on a appelé *acide sulfo-éthylolique*. (MM. Cahours, Kopp, Muspratt.)

Les sulfo-éthylolates sont cristallisables et solubles dans l'eau.

Nous donnons ici la formule des principaux sulfo-éthylolates :

Sulfo-éthylolate de potasse . .	$KO,C^4H^5O,(SO^2)^2$ (à 120°).
Sulfo-éthylolate de soude. . .	$NaO,C^4H^5O,(SO^2)^2,HO$.
Sulfo-éthylolate de baryte . .	$BaO,C^4H^5O,(SO^2)^2,HO$.
Sulfo-éthylolate de chaux. . .	$CaO,C^4H^5O,(SO^2)^2$ (à 100°).
Sulfo-éthylolate de cuivre. . .	$CuO,C^4H^5O,(SO^2)^2,5HO$.
Sulfo-éthylolate d'argent . . .	$AgO,C^4H^5O,(SO^2)^2$.

ÉTHER CYANHYDRIQUE. $C^6H^5Az = C^4H^5Cy$.

C^6.	450,00	. . . . .	65,45
H^5.	62,50	. . . . .	9,09
Az	175,00	. . . . .	25,46
	687,50		100,00

Propriétés.

L'éther cyanhydrique est liquide, incolore, très vénéneux, d'une odeur alliacée ; il bout à 82°. Sa densité est de 0,787. Il est inflammable, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Le potassium attaque vivement l'éther cyanhydrique ; il se produit, dans cette réaction, une certaine quantité d'hydrure d'éthyle C^4H^6, du cyanure de potassium et un alcaloïde $C^{18}H^{15}Az$, polymère de l'éther cyanhydrique, qui a été nommé *cyanéthine*. (MM. Frankland et Kolbe.)

La cyanéthine est blanche, sans odeur et presque sans saveur : son

point de fusion est à 180°, et son point d'ébullition à 280°. Mais à cette température elle commence à se décomposer. Cette base est soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'eau froide et un peu plus soluble dans l'eau bouillante. On a obtenu l'azotate, le sulfate, le chlorhydrate, le chloroplatinate et l'acétate de cyanéthine. (MM. Frankland et Kolbe.)

L'éther cyanhydrique versé dans une solution bouillante de potasse se transforme en métacétate de potasse ; il se dégage de l'ammoniaque : $C^6H^5Az + KO + 4HO = KO,C^6H^5O^3 + HO + AzH^3$. L'acide sulfurique étendu d'eau agit comme la potasse.

Préparation.

L'éther cyanhydrique a été obtenu en exposant à l'action d'une douce chaleur un mélange à parties égales de sulfovinate de potasse et de cyanure de potassium.

On produit encore l'éther cyanhydrique de l'alcool en faisant réagir l'acide phosphorique anhydre sur la métacétamide et sur le métacétate d'ammoniaque. (Pelouze.)

ÉTHER SÉLÉNHYDRIQUE. C^4H^5Se.

L'éther sélénhydrique est liquide, de couleur jaune, d'une odeur désagréable, et plus pesant que l'eau. Il s'enflamme avec facilité et brûle en répandant des vapeurs rouges de sélénium.

On peut considérer l'éther sélénhydrique comme du *sélénéthyle*, composé analogue au stannéthyle, au *bismuthéthyle*, au *stibéthyle*, etc. En effet, l'éther sélénhydrique, mis en présence du chlore, du brôme, de l'iode, de l'acide azotique, se comporte absolument comme un corps simple, et donne :

Un chlorure de sélénéthyle. . . .	C^4H^5Se,Cl,
Un oxychlorure de sélénéthyle. .	
Un bromure de sélénéthyle. . . .	C^4H^5Se,Br,
Un iodure de sélénéthyle.	C^4H^5Se,I,

un azotate de sélénéthyle dont la composition n'est pas encore déterminée (M. Joy).

L'éther sélénhydrique se prépare en soumettant à la distillation un mélange à parties égales de sulfovinate de potasse et de séléniure de potassium. (M. Loewig.)

ÉTHER TELLURHYDRIQUE.

Cet éther est rougeâtre ; il bout au-dessous de 100° ; il s'altère facilement au contact de l'air : sa coloration est due probablement à un commencement d'altération.

On produit l'éther tellurhydrique en distillant un mélange de sulfovinate de baryte et de tellurure de potassium.

L'éther tellurhydrique peut être considéré comme du *telluréthyle*, radical composé jouant le rôle de corps simple. Il se combine, en effet, avec les métalloïdes et donne un oxyde, un chlorure, un bromure, un iodure, un fluorure et un sulfure de telluréthyle.

En s'unissant aux acides, il forme des sels bien définis.

Voici la formule de plusieurs composés de telluréthyle :

Oxyde de telluréthyle. . . .	C^4H^5Te,O.
Chlorure de telluréthyle. . .	C^4H^5Te,Cl.
Sulfate de telluréthyle. . . .	$C^4H^5TeO,SO^3.HO$.
Oxalate de telluréthyle. . . .	C^4H^5TeO,C^2O^3,HO.

(M. Woehler.)

MERCAPTAN SÉLÉNIÉ. C^4H^5Se,HSe.

Le mercaptan sélénié est incolore, très fluide, d'une odeur très désagréable, plus pesant que l'eau, insoluble dans ce liquide. Il se combine avec le mercure.

On prépare le mercaptan sélénié en distillant du sulfovinate de chaux avec du séléniure de potassium : il se forme en même temps de l'éther sélénhydrique C^4H^5Se. (Siemens.)

ÉTHERS FORMÉS PAR LES OXACIDES ET LES ACIDES ORGANIQUES.

ÉTHER SULFURIQUE NEUTRE. $C^4H^5O^4S = C^4H^5O,SO^3$.

C^4.	300,00	. . . . .	31,16
H^5.	62,50	. . . . .	6,49
O^4.	400,00	. . . . .	41,58
S.	200,00	. . . . .	20,77
	962,50		100,00

L'éther sulfurique neutre est un liquide oléagineux, incolore, d'une saveur âcre et brûlante, d'une odeur de menthe poivrée, d'une densité de 1,120. Il se décompose entre 130° et 140°, en donnant du gaz sulfureux, de l'alcool et du gaz oléfiant.

Le sulfhydrate de sulfure de potassium le convertit en mercaptan et en sulfate de potasse. Par son contact avec l'eau, l'éther disparaît et il se forme une liqueur acide qui contient de l'acide méthionique, de l'acide iséthionique et de l'acide sulfovinique.

L'éther sulfurique neutre s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique anhydre sur l'éther ordinaire.

Le gaz ammoniac sec réagit sur l'éther sulfurique neutre et donne un sel particulier, le *sulféthamate d'ammoniaque* $AzH^3,HO,C^{16}H^{22}AzS^4O^{15}$.

Ce sel, chauffé avec l'oxyde de plomb, se convertit en sulféthamate de plomb.

En décomposant le sulféthamate de plomb par l'hydrogène sulfuré, on obtient l'acide sulféthamique $C^{16}H^{22}AzS^4O^{15},HO$. (M. Strecker.)

(M. Wetherill.)

ÉTHER SULFUREUX. $C^4H^5O^3S = C^4H^5O,SO^2$.

C^4	300,00	34,78
H^5	62,50	7,24
O^3	300,00	34,78
S	200,00	23,20
	862,50	100,00

Cet éther est liquide, incolore; son odeur a quelque analogie avec la menthe; son point d'ébullition est à 160°,3. Sa densité est de 1,085 à 16°, et de 1,106 à 0°. Il conserve sa limpidité à 13°. Sa flamme est bleuâtre; l'air humide le décompose. L'action du chlore sur l'éther sulfureux est très vive; elle donne des cristaux de sesquichlorure de carbone et un mélange d'acide chlorosulfurique et d'aldéhyde perchloré.

L'éther sulfureux s'obtient par la réaction du protochlorure de soufre sur l'alcool absolu. (MM. Ebelmen et Bouquet.)

ÉTHER AZOTIQUE. $C^4H^5O^6Az = C^4H^5O,AzO^5$.

C^4	300,00	26,37
H^5	62,50	5,49
O^6	600,00	52,76
Az	175,00	15,38
	1137,50	100,00

L'éther azotique, découvert par M. Millon, est liquide, d'une odeur suave et d'une saveur sucrée; il est insoluble dans l'eau. Sa densité à 17° est de 1,112. Il bout à 85°; lorsqu'on le porte à une température élevée, il détone violemment. Il est décomposé par une dissolution alcoolique de potasse, donne de l'azotate de potasse et régénère de l'alcool.

Il existe une combinaison cristalline d'éther azotique et d'azotate basique de mercure.

Ce composé a pour formule $C^4H^5O,AzO^5 + 3HgO,AzO^5$; il est insoluble dans l'eau et l'alcool ; lorsqu'on le chauffe, il se décompose avec déflagration. (MM. Sobrero et Selmi.)

On prépare l'éther azotique en faisant réagir sur l'alcool de l'acide azotique débarrassé d'acide azoteux au moyen de l'urée. On mélange des poids égaux d'acide azotique d'une densité de 1,401 et d'alcool à 35°. On introduit 150 grammes de ce mélange dans une cornue et l'on y ajoute environ 2 ou 3 grammes d'azotate d'urée ; on distille avec précaution , et l'on obtient dans le récipient de l'éther azotique, qu'il faut laver à l'eau alcaline et distiller sur du chlorure de calcium. Il est important d'enlever à l'acide azotique qui doit servir à cette préparation l'acide chlorhydrique qu'il contient, au moyen de l'azotate d'argent, car cet acide paralyserait l'action de l'acide azotique.

ÉTHER AZOTEUX. $C^4H^5O^4Az = C^4H^5O,AzO^3$.

C^4	300,00	32,00
H^5	62,50	6,66
O^4	400,00	42,66
Az	175,00	18,68
	937,50	100,00

L'éther azoteux a une odeur de pomme de reinette ; il est rarement pur et contient presque toujours de l'aldéhyde ; il bout à 21°. Sa densité est de 0,886. Il se décompose spontanément et dégage du deutoxyde d'azote ; il n'est pas rare de voir un flacon dans lequel on a conservé cet éther se briser, à cause du dégagement de bi-oxyde d'azote.

La décomposition de l'éther azoteux devient très active en présence de l'eau et surtout de l'eau rendue alcaline.

L'acide malique est un produit constant de cette décomposition. (Berzelius.)

On peut préparer l'éther azoteux par trois procédés différents : 1° en faisant arriver dans de l'alcool à 85°, et étendu de 1 partie d'eau , de l'acide azoteux que l'on produit en dissolvant de l'amidon dans l'acide azotique ; 2° en distillant 3 parties d'alcool à 85° avec 2 parties d'acide azotique d'une densité de 1,244 ; 3° en chauffant un mélange de 11 grammes d'azotate d'ammoniaque, 8 grammes d'acide sulfurique et 9 grammes d'alcool. (M. Pedroni.) La réaction de l'acide azotique sur l'alcool est excessivement violente, il faut s'empresser d'enlever le feu dès qu'elle commence ; on adapte à la cornue une série de flacons dans lesquels l'éther vient se condenser.

ÉTHER PERCHLORIQUE. $C^4H^5O^8Cl = C^4H^5O,ClO^7$.

C^4	300,00	18,68
H^5	62,50	3,89
O^8	800,00	49,83
Cl	443,20	27,60
	1605,70	100,00

Cet éther a été découvert par M. Wœlher. MM. Clark Hare et Martin Boyé l'ont obtenu facilement en soumettant à la distillation un mélange de sulfovinate de potasse et de perchlorate de baryte.

L'éther perchlorique est liquide, d'une odeur agréable, d'une saveur piquante ; il est plus lourd que l'eau ; son point d'ébullition est plus élevé que 100°. C'est un corps très dangereux à manier : il détone avec une violence extrême sous l'influence de la chaleur ou par le frottement ; souvent même il détone spontanément.

ÉTHER BORIQUE. $C^4H^5O^7,B = C^4H^5O,BO^6$.

C^4	300,00	22,47
H^5	62,50	4,68
O^7	700,00	52,45
B	272,41	20,40
	1334,91	100,00

La découverte importante de l'éther borique est due à Ebelmen. Ce chimiste a reconnu que l'acide borique anhydre se dissout dans l'alcool absolu avec dégagement de chaleur ; en soumettant cette liqueur à la distillation, reprenant le résidu par de l'éther, décantant la dissolution éthérée et la distillant jusqu'à 200°, on obtient un liquide visqueux et transparent qui peut être considéré comme de l'éther borique.

Cet éther est vitreux ; chauffé à 50°, il peut s'étirer en fils très déliés ; il a une faible odeur éthérée ; sa saveur est brûlante. Chauffé à 300°, il se décompose en dégageant de l'alcool et du gaz oléfiant ; il brûle avec une flamme verte. Traité par l'eau bouillante, il se décompose en alcool et en acide borique. L'éther borique est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

MM. Ebelmen et Bouquet ont obtenu un autre éther borique qui a pour formule : $(C^4H^5O)^6,BO^6$.

Ce dernier composé est liquide, incolore, d'une saveur chaude et amère. Sa densité à 0° est de 0,8849. Son point d'ébullition est de 119°. Il se produit en faisant agir de l'alcool absolu sur le chlorure de bore.

ÉTHERS SILICIQUES.

On doit encore à Ebelmen la découverte des éthers siliciques. Ce chimiste est parvenu à préparer trois combinaisons distinctes de la silice avec l'éther, contenant, pour la même proportion d'éther, des quantités d'acide silicique croissant comme les nombres 1, 2 et 4. Ces composés prennent naissance dans la réaction du chlorure de silicium sur l'alcool.

ÉTHER SILICIQUE TRIBASIQUE. $C^{12}H^{15}O^6Si = (C^4H^5O)^3,SiO^3$.

C^{12}	900,00	46,05
H^{15}	187,50	9,59
O^6	600,00	30,70
Si	266,82	13,66
	1954,32	100,00

Propriétés.

L'éther silicique tribasique est liquide, incolore, limpide, d'une odeur éthérée agréable, d'une saveur forte et poivrée, d'une densité de 0,933 à + 20°. Il nage à la surface de l'eau, comme une huile ; mais, au bout de quelque temps, il se décompose en donnant de l'alcool et un dépôt de silice :

$$(C^4H^5O)^3,SiO^3 + 3HO = SiO^3 + 3(C^4H^6O^2).$$

Sous l'action prolongée de l'air humide, l'éther silicique finit par se solidifier en une masse transparente, d'abord molle, et qui durcit assez pour rayer faiblement le verre. Ce produit, dont l'éclat, la cassure et la transparence sont tout à fait comparables à ceux du cristal de roche, est un hydrate d'acide silicique qui a pour formule : $(SiO^3)^2,(HO)^3$.

L'éther silicique est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther ; l'eau le précipite de cette dissolution ; il brûle avec une flamme blanche accompagnée de silice en poussière excessivement fine, qui appartient à la modification insoluble dans les acides.

Le chlore sec forme avec l'éther silicique des composés chlorés mal connus.

Préparation.

Quand on verse lentement de l'alcool absolu dans du chlorure de silicium, il se produit un dégagement abondant de gaz acide chlorhydrique et la température du mélange s'abaisse. Mais lorsque le poids de l'alcool est à peu près égal à celui du chlorure de silicium, la température de la masse s'élève.

Si, après avoir introduit ce dernier mélange dans une cornue tubulée portant un thermomètre, on échauffe graduellement, il se dégage une grande quantité de gaz acide chlorhydrique et il distille entre 160° et 180° un produit que l'on recueille à part. Ce produit, qui représente la presque totalité du liquide contenu dans la cornue, étant redistillé avec quelques gouttes d'alcool absolu et soumis ensuite à une nouvelle rectification donne, entre 165° et 170°, de l'éther silicique presque pur. Une troisième distillation fournit un éther pur dont le point d'ébullition est fixé entre 165° et 166°.

ÉTHER SILICIQUE SESQUIBASIQUE. $(C^4H^5O)^3,(SiO^3)^2$.

L'éther silicique sesquibasique est incolore, d'une densité de 1,079, d'une saveur et d'une odeur faibles. Il se décompose très lentement au contact de l'eau ; il est insoluble dans l'eau : l'éther et l'alcool le dissolvent en toutes proportions. Il est moins combustible que l'éther silicique tribasique et beaucoup plus difficile à décomposer par l'eau.

L'éther silicique sesquibasique se produit en même temps que l'éther $(C^4H^5O)^3,SiO^3$, par l'action du chlorure de silicium sur l'alcool absolu ; son point d'ébullition est environ à 320°. On le prépare plus facilement en remplaçant l'alcool absolu par de l'alcool contenant 16 pour 100 d'eau. Le mélange de cet alcool aqueux et de chlorure de silicium distille entre 160° et 350°. Lorsque le thermomètre marque 350°, on change de récipient et l'on continue la distillation à feu nu. Le liquide passe à la distillation en quelques minutes : c'est l'éther silicique sesquibasique $(C^4H^5O)^3,(SiO^3)^2$ que l'on obtient dans ce cas.

On convertit l'éther silicique tribasique en éther sesquibasique, lorsqu'on ajoute à l'éther tribasique une quantité calculée d'alcool assez concentré pour dissoudre facilement cet éther ; le mélange soumis à la distillation commence à bouillir à 90°, puis son point d'ébullition s'élève rapidement à 350°. A ce moment, une simple addition d'eau le dédouble en alcool et en éther sesquibasique. L'équation suivante rend compte de la transformation de l'éther silicique tribasique en éther sesquibasique :

$$2[(C^4H^5O)^3,SiO^3] + 3HO = (C^4H^5O)^3,(SiO^3)^2 + 2(C^4H^6O^2).$$

ÉTHER SILICIQUE AVEC EXCÈS DE SILICE. $(C^4H^5O)^3,(SiO^3)^4$.

Cet éther se forme en ajoutant une petite quantité d'alcool aqueux à l'éther silicique sesquibasique, ou aux produits qui entrent en ébullition entre 200° et 360°, et qui résultent du mélange du chlorure de silicium avec de l'alcool aqueux. Quand le produit contenu dans la cornue, après le dégagement des liquides volatils, commence à devenir visqueux, l'opération est terminée. La matière se solidifie par le refroidissement ; elle

est transparente, d'une couleur un peu ambrée ; elle constitue une combinaison d'acide silicique et d'éther contenant plus de silice que les deux précédentes, et ayant pour formule $(C^4H^5O)^3,(SiO^3)^5$.

Cet éther est inaltérable à l'air ; il se ramollit à peine à 100° ; une chaleur élevée le décompose en silice, et en éther sesquibasique qui distille.

L'esprit de bois donne, comme l'alcool vinique, plusieurs éthers siliciques, quand on le traite par le chlorure de silicium.

ÉTHER CARBONIQUE. $C^5H^5O^3 = C^4H^5O,CO^2$.

C^5	375,00	50,84
H^5	62,50	8,47
O^3	300,00	40,69
	737,50	100,00

Cet éther est liquide, incolore, très fluide, d'une odeur douce et aromatique. Sa densité est égale à 0,965. Il bout à 125°. La formule C^4H^5O,CO^2 représente 2 volumes d'éther carbonique. Il s'enflamme assez difficilement ; il est insoluble dans l'eau ; une dissolution alcoolique de potasse le décompose facilement.

On l'obtient en soumettant à chaud l'éther oxalique à l'action du potassium ou du sodium ; il se dégage de l'éther carbonique et de l'oxyde de carbone en abondance pendant toute la durée de la distillation. Le résidu de la cornue contient de l'oxalate de potasse. L'éther carbonique doit être rectifié sur du chlorure de calcium. (M. Ettling.)

ÉTHER CARBONIQUE BICHLORÉ. $C^4H^3Cl^2O,CO^2$.

Lorsqu'on fait passer à la lumière diffuse un courant de chlore sec dans l'éther carbonique, jusqu'à ce que le chlore cesse d'être absorbé, et que, pour terminer la réaction, on chauffe le liquide à 70° ou 80°, l'éther carbonique perd 2 équivalents d'hydrogène et gagne 2 équivalents de chlore. Cet éther chloré contient du chlore libre et de l'acide chlorhydrique, dont on le débarrasse en le chauffant à 70° ou 80°, et en faisant passer dans le liquide un courant d'acide carbonique sec.

L'éther carbonique bichloré $C^4H^3Cl^2O,CO^2$ est liquide, incolore, d'une odeur agréable ; il est beaucoup plus lourd que l'eau, insoluble dans ce liquide, très soluble dans l'alcool. (M. Cahours.)

ÉTHER CARBONIQUE PERCHLORÉ. C^4Cl^5O,CO^2.

L'éther carbonique et l'éther carbonique bichloré absorbent du chlore sous l'influence de la radiation solaire, et se changent en un composé

solide, cristallin, qui, comprimé entre des doubles de papier buvard, lavé rapidement à l'éther, et desséché dans le vide, constitue l'éther carbonique perchloré C^4Cl^5O,CO^2.

Cet éther cristallise en petites aiguilles d'une odeur faible, qui rappelle celle des produits chlorés ; il fond à une douce chaleur, et se convertit par le refroidissement en une masse cristalline. Une température plus élevée le décompose.

Les trois autres éthers carboniques chlorés dont la théorie fait supposer l'existence ne sont pas connus.

L'éther carbonique perchloré, traité par l'ammoniaque, se décompose en des produits plus ou moins variés, suivant que l'ammoniaque est gazeuse ou liquide, et même suivant la quantité d'éther sur laquelle on opère. Si la quantité de l'éther est assez petite pour que l'action de l'ammoniaque gazeuse n'élève pas beaucoup la température, on obtient de la trichloracétamide, du sel ammoniac, et un sel ammoniac amidé, non encore isolé.

Si l'on opère, au contraire, sur une quantité assez forte pour que la température s'élève au point de brunir la matière, ce n'est plus de la trichloracétamide que l'on obtient, mais bien une amide particulière, la *chlorocarbéthamide*.

En faisant agir de l'ammoniaque liquide, on obtient de la trichloracétamide, sans chlorocarbéthamide. Mais on trouve parmi les autres produits, non-seulement le chlorhydrate et le carbonate d'ammoniaque, ainsi que la théorie l'indique, mais aussi du formiate, ce qui paraît indiquer la décomposition de la chlorocarbéthamide.

La chlorocarbéthamide $C^{10}Cl^7H^6Az^3O^3$ se présente en lames très blanches ou en paillettes, fusibles entre 138° et 140°, et dont le point d'ébullition est au delà de 260°. Son goût est sucré ; elle se dissout dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante. Cette amide, broyée à froid avec les alcalis, ne dégage pas d'ammoniaque ; elle en dégage beaucoup par l'action simultanée des alcalis et de la chaleur. Mise en contact avec l'ammoniaque liquide, elle s'assimile 6 équivalents d'eau, et se transforme en trichloracétamate d'ammoniaque. On obtient la chlorocarbéthamide par l'action de l'ammoniaque gazeuze sur l'éther carbonique et sur l'éther succinique chlorés ; l'éther dissout la chlorocarbéthamide et l'abandonne par évaporation. Des cristallisations réitérées dans l'eau donnent la chlorocarbéthamide pure. (M. Malaguti.)

ÉTHER CHLOROXYCARBONIQUE. C^4H^5O,C^2O^3Cl.

En faisant agir du gaz chloroxycarbonique COCl sur de l'alcool absolu, M. Dumas a obtenu un composé éthéré ayant pour formule C^4H^5O,C^2O^3Cl : on peut le considérer comme formé par la combinaison de l'éther carbo-

nique avec le gaz chloroxycarbonique : $C^4H^5O,C^2O^3Cl = C^4H^5O,CO^2 + COCl$.

Ce corps est liquide, incolore, neutre ; son odeur est suffocante et excite le larmoiement ; sa densité est de 1,133 ; il bout à 90°.

L'ammoniaque décompose l'éther chloroxycarbonique, et produit un nouveau corps cristallin que M. Dumas a nommé *uréthane*.

L'uréthane est soluble dans l'eau, dans l'alcool ; elle se dépose de ses dissolutions en cristaux volumineux ; elle fond à 100°, et bout sans se décomposer à 180°. Les alcalis la décomposent facilement en dégageant de l'ammoniaque. On peut considérer l'uréthane comme l'éther d'un acide *carbamique* C^2O^3,AzH^2,HO.

ÉTHER OXALIQUE. $C^6H^5O^4 = C^4H^5O,C^2O^3$.

C^6	450,00	49,31
H^5	62,50	6,84
O^4	400,00	43,85
	912,50	100,00

Cet éther est le plus intéressant de tous les éthers formés par les acides organiques ; il a été découvert par M. Thenard.

Propriétés.

L'éther oxalique est liquide, incolore, oléagineux, plus lourd que l'eau. Sa densité est égale à 1,0229 ; il bout à 184°. Son odeur est aromatique ; il peut se conserver pendant un certain temps en contact avec l'eau, quand il est pur ; mais lorsqu'il n'a pas été complétement purifié, il se décompose rapidement en alcool et en acide oxalique. La densité de sa vapeur est égale à 5,087.

Il est à remarquer que l'équivalent de l'éther oxalique ne représente que 2 volumes de vapeur : ce mode de condensation se montre particulièrement dans les éthers dont les acides ont une grande tendance à former des sels acides et qui peuvent être considérés comme bibasiques. L'action du potassium sur l'éther oxalique donne de l'éther carbonique. (M. Ettling.)

La potasse décompose l'éther oxalique et peut le transformer en oxalovinate de potasse (M. Mitscherlich) :

$$2(C^4H^5O,C^2O^3) + KO = \underbrace{KO,C^4H^5O,(C^2O^3)^2}_{\text{Oxalovinate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^5O,HO}_{\text{Alcool.}}$$

Un excès de potasse produit avec l'éther oxalique de l'oxalate de potasse et de l'alcool.

L'ammoniaque que l'on fait réagir en excès sur l'éther oxalique le transforme en oxamide et en alcool. (M. Liebig.)

Cette réaction remarquable permet donc d'obtenir avec facilité l'oxamide, que l'on ne prépare qu'avec difficulté par la distillation de l'oxalate d'ammoniaque.

Plusieurs autres éthers peuvent aussi se transformer en *amides* lorsqu'on les traite par l'ammoniaque.

Quand on fait réagir l'ammoniaque en dissolution dans l'alcool sur l'éther oxalique, qui est lui-même dissous dans l'alcool, on forme une substance cristalline découverte par M. Dumas et qui a reçu le nom d'*oxaméthane;* ce corps a pour formule $C^4H^5O,C^2O^3,C^2O^2AzH^2$. On a considéré pendant longtemps l'oxaméthane comme une combinaison d'éther oxalique et d'oxamide; mais M. Balard a fait connaître la véritable composition de l'oxaméthane en prouvant que cette substance n'était autre chose que l'éther de l'acide oxamique $C^4O^5AzH^2,HO$ que ce chimiste a découvert. La formule de l'oxaméthane est donc $C^4H^5O,C^4O^5AzH^2$. L'éther oxamique (oxaméthane) est solide; ses cristaux sont gras, fusibles à 100° et distillent à 220°; ils se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool; ils se décomposent dans l'eau en bi-oxalate d'ammoniaque et en alcool.

Préparation.

On obtient l'éther oxalique en distillant rapidement 4 parties de bi-oxalate de potasse avec 5 parties d'acide sulfurique et 4 parties d'alcool à 90°. Le liquide qui passe à la distillation n'est pas l'éther oxalique pur; pour le purifier, on le traite par l'eau, qui enlève l'alcool et l'acide oxalique, et on le chauffe légèrement pour séparer l'éther qu'il contient. Cet éther est ensuite rectifié sur de la litharge en poudre qui se combine avec l'acide oxalique que l'éther contient en excès. La température peut être portée jusqu'à 184°; l'eau, l'éther et l'alcool distillent d'abord, et l'on recueille l'éther oxalique pur, qui passe en dernier lieu à la distillation.

Action du chlore sur l'éther oxalique.

Quand on fait agir du chlore sur l'éther oxalique, tout l'hydrogène se trouve éliminé à l'état d'acide chlorhydrique, et il se produit un éther oxalique chloré ayant pour formule C^4Cl^5O,C^2O^3. Cet éther est solide, cristallin, fusible à 144°. Lorsqu'on le traite par de l'ammoniaque, on obtient un nouveau corps, le *chloroxaméthane*, qui n'est en réalité que l'éther oxamique perchloré ayant pour formule $C^4Cl^5O,C^4O^5AzH^2$. Ce corps a reçu également le nom de *chloroxéthamide*. L'éther oxamique perchloré fond à 134° et bout à 200°. (M. Malaguti.)

Les formes cristallines de l'éther oxalique et de l'éther oxamique perchloré sont identiques et appartiennent toutes deux au système rhomboédrique. On voit donc que les éthers oxalique et chloroxalique se comportent de la même manière en présence de l'ammoniaque. (M. de la Provostaye.)

Toutefois, il se forme toujours de la trichlorocétamide, lorsqu'on traite l'éther oxalique perchloré par l'ammoniaque. (M. Malaguti.)

Quand on soumet l'éther chloroxalique à l'action d'une température de 290° environ, il se forme de l'aldéhyde chloré $C^4Cl^4O^2$, du gaz chloroxycarbonique COCl et de l'oxyde de carbone CO.

La potasse décompose l'éther chloroxalique en acide oxalique et en acide trichloracétique. L'action prolongée de l'ammoniaque liquide sur l'éther oxalique perchloré le transforme en acide chloroxalovinique.

L'éther chloroxalique se décompose au contact de l'alcool : on trouve dans les produits de cette décomposition, de l'éther trichloracétique $C^4H^5O,C^4Cl^3O^3$, et de l'acide chloroxalovinique anhydre.

ÉTHER ACÉTIQUE. $C^8H^8O^4 = C^4H^5O,C^4H^3O^3$.

C^8	600,00		54,54
H^8	100,00		9,09
O^4	400,00		36,37
	1100,00		100,00

L'éther acétique a été découvert, en 1759, par Lauraguais.

Propriétés.

Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur douce et agréable; il brûle avec une flamme jaune. Sa densité à + 15° est égale à 0,89. L'eau en dissout environ un septième de son volume. Les alcalis hydratés le changent rapidement en alcool et en acide acétique avec lequel ils se combinent. L'éther acétique est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. Il bout à 74°. Sa densité de vapeur est de 3,067. L'équivalent de l'éther acétique représente 4 volumes de vapeur. L'éther acétique dissout les résines, les huiles essentielles et, en général, les substances solubles dans l'éther ordinaire.

L'éther acétique soumis à l'action du chlore se transforme d'abord en un composé qui a pour formule $C^4H^3Cl^2O,C^4H^3O^3$. (M. Malaguti.)

En continuant l'action du chlore sur l'éther acétique, tout l'hydrogène se sépare et l'on obtient l'éther acétique perchloré $C^4Cl^5O,C^4Cl^3O^3$ (M. Leblanc).

L'éther acétique perchloré est liquide, huileux; il bout à 245°, et se transforme immédiatement en trichloracétate sous l'influence des alcalis.

Les trichloracétates alcalins chauffés avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique donnent l'éther trichloracétique $C^4H^5O,C^4Cl^3O^3$.

Tous les produits de chloruration intermédiaires entre l'éther acétique et l'éther trichloracétique s'obtiennent avec facilité (M. Leblanc).

Préparation.

L'éther acétique se prépare en soumettant à des distillations successives un mélange d'acide acétique et d'alcool.

L'action éthérifiante de l'acide acétique sur l'alcool est très lente; mais en ajoutant de l'acide sulfurique concentré au mélange, la formation de l'éther acétique devient rapide. On prend ordinairement 6 parties d'alcool à 90°, 4 parties d'acide acétique concentré et 1 partie d'acide sulfurique du commerce. Lorsqu'on a retiré, par la distillation de ce mélange, une quantité de liquide à peu près égale à celle de l'alcool employé, on arrête l'opération. On lave l'éther avec de l'eau pour le débarrasser de l'alcool qu'il contient, et on le rectifie sur du chlorure de calcium pour l'avoir anhydre.

On peut, dans la préparation de cet éther, remplacer l'acide acétique par un acétate. Le procédé qui réussit le mieux consiste à distiller 16 parties d'acétate de plomb anhydre avec 4 parties d'alcool et 6 parties d'acide sulfurique concentré, ou 100 parties d'acétate de soude, 15 parties d'acide sulfurique et 6 parties d'alcool à 85° ou 90°. Le produit distillé est mêlé avec de la chaux, qui sature l'acide libre qu'il contient, et rectifié au bain-marie sur un volume égal au sien de chlorure de calcium. Ce procédé fournit une quantité d'éther acétique à peu près égale à celle de l'alcool employé.

ÉTHER FORMIQUE. $C^6H^6O^4 = C^4H^5O,C^2HO^3$.

C^6	450,00	48,64
H^6	75,00	8,18
O^4	400,00	43,18
	925,00	100,00

Propriétés.

L'éther formique est liquide, incolore, très fluide, d'une odeur éthérée agréable et pénétrante, d'une densité de 0,915 à + 18° Il bout à 53°,4; l'eau en dissout la dixième partie de son poids; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans tous les éthers. D'après M. Pierre, l'éther formique reste liquide à — 32°,5.

Le chlore attaque l'éther formique et produit d'abord un éther chloré qui a pour formule $C^4H^3Cl^2O,C^2HO^3$. Cet éther est liquide, d'une densité

égale à 1,16 ; il bout vers 100°, et se décompose à une température un peu plus élevée.

Lorsque l'action du chlore est suffisamment prolongée, on obtient un éther perchloré $C^4Cl^6O^4$ (M. Cloëz).

L'éther formique perchloré est liquide, d'une odeur insupportable. Il bout à 200° et s'altère en partie à cette température. L'ammoniaque le convertit en trichloracétamide.

Préparation.

L'éther formique s'obtient facilement en soumettant à la distillation un mélange formé de 7 parties de formiate de soude sec, 10 parties d'acide sulfurique du commerce et 9 parties d'alcool à 90°. Il doit être purifié par un lait de chaux et rectifié sur du chlorure de calcium.

M. Wœhler a fait connaître un autre mode de préparation plus facile encore que le précédent. On mêle 10 parties d'amidon avec 37 parties de bi-oxyde de manganèse en poudre très fine ; on introduit ce mélange dans une cornue, et l'on y verse 30 parties d'acide sulfurique, 15 parties d'eau et 15 parties d'alcool à 85° et 90°. On chauffe légèrement la cornue et l'on distille jusqu'à ce que les produits ne contiennent plus d'éther formique. Le liquide est purifié par un lavage à l'eau et par deux distillations successives sur le chlorure de calcium.

L'éther formique se retrouve en proportion assez considérable parmi les produits volatils qui résultent de l'action de l'acide azotique sur l'alcool, particulièrement dans la fabrication du fulminate de mercure.

ÉTHER TARTRIQUE. $C^{16}H^{14}O^{12} = (C^4H^5O)^2,C^8H^4O^{10}$.

C^{16}	1200,00	46,60
H^{14}	175,00	6,80
O^{12}	1200,00	46,60
	2575,00	100,00

Cet éther est liquide, soluble dans l'eau et décomposable par la chaleur. Il agit sur la lumière polarisée. On le prépare en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique d'acide tartrique. La liqueur est neutralisée par du carbonate de soude, agitée ensuite avec de l'éther, qui s'empare de l'éther tartrique et l'abandonne comme résidu, par la distillation. (M. Demondésir.)

ÉTHER CITRIQUE. $C^{24}H^{20}O^{20} = (C^4H^5O)^3,C^{12}H^5O^{11}$.

L'éther citrique a été découvert par M. Thenard.

Cet éther est remarquable par sa composition ; il correspond aux

citrates neutres qui contiennent, comme on le sait, 3 équivalents de base.

On l'obtient facilement en faisant bouillir un mélange de 90 parties d'acide citrique cristallisé, 110 parties d'alcool et 50 d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'éther. Si l'on ajoute à ce moment de l'eau dans le mélange, on voit se précipiter une substance huileuse qui est l'éther citrique. (M. Malaguti.)

Cet éther a une saveur amère et désagréable. Sa densité est égale à 1,142. Il bout à 283°, en se décomposant partiellement.

ÉTHER MALIQUE. $C^{12}H^9O^9 = C^4H^5O,C^8H^4O^8$.

C^{12}	900,00	47,05
H^9	112,50	5,90
O^9	900,00	47,05
	1912,50	100,00

L'éther malique est liquide, incolore, soluble dans l'eau. Il se transforme en malamide par l'action de l'ammoniaque. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide malique. La liqueur est saturée par du carbonate de chaux, filtrée et agitée avec de l'éther ordinaire qui dissout l'éther malique. On évapore à une douce chaleur ; l'éther malique reste comme résidu.

Il se produit en outre, dans cette réaction, une petite quantité d'un acide particulier, l'*acide malovinique*, dont le sel de chaux est soluble dans l'alcool. (M. Demondésir.)

ÉTHER LACTIQUE. $C^{10}H^{10}O^6 = C^4H^5O,C^6H^5O^5$.

C^{10}	750,00	50,84
H^{10}	125,00	8,47
O^6	600,00	40,69
	1475,00	100,00

L'éther lactique est liquide, incolore, d'une odeur très faible. Il se décompose au contact de l'eau en alcool et en acide lactique.

Le chlorure de calcium forme avec l'éther lactique une combinaison cristalline qui a pour formule : $C^4H^5O,C^6H^5O^5,CaCl$.

Pour obtenir l'éther lactique, on distille un mélange de lactate de chaux et de sulfovinate de potasse desséchés. (M. Strecker.)

ÉTHER CYANURIQUE. $C^{18}H^{15}O^6Az^3 = (C^4H^5O)^3,C^6Az^3O^3$.

Cet éther est solide ; il fond à 85° en un liquide plus dense que l'eau, qui bout à 276° et distille sans altération. Sa densité à l'état de vapeur est

égale à 7,4. Si on le fait bouillir pendant quelque temps avec une dissolution alcoolique de potasse, il se décompose :

$$(C^4H^5O)^3,C^6Az^3O^3 + 12HO = 6(CO^2) + 3(AzH^3) + 3(C^4H^6O^2).$$

L'éther cyanurique se produit, par la distillation au bain d'huile, du cyanurate de potasse alcalin avec le sulfovinate de potasse. (M. Wurtz.)

ÉTHER CYANIQUE. $C^6H^5O^2Az = C^4H^5O,C^2AzO.$

C^6	450,00		50,70
H^5	62,50		7,04
O^2	200,00		22,53
Az	175,00		19,73
	887,50		100,00

Cet éther se forme par la distillation du cyanate de potasse avec le sulfovinate de la même base. L'éther cyanique est un liquide très réfringent, moins dense que l'eau, d'une odeur irritante. Sa densité de vapeur est égale à 2,4.

Il se dissout dans l'ammoniaque et forme un composé cristallisable $C^6H^8Az^2O^2$, appelé *éther cyanique ammoniacal*, ou *urée métacétique*. (M. Wurtz.)

L'éther cyanique ammoniacal est très soluble dans l'eau ; la potasse en dégage de l'ammoniaque. Traité par l'eau, il donne de l'acide carbonique et se convertit en un nouveau corps, la *cyaméthane*, $C^{10}H^{12}Az^2O^2$.

Sous l'influence de la potasse hydratée, l'éther cyanique donne 2 équivalents de carbonate de potasse et se transforme en *éthyliaque*. (M. Wurtz.)

L'éther cyanurique et l'urée métacétique peuvent aussi, par la potasse, donner de l'éthyliaque.

ÉTHER ALLOPHANIQUE.

Cet éther a été considéré longtemps comme une combinaison d'acide cyanurique et d'éther : il s'obtient en faisant passer des vapeurs d'acide cyanique hydraté dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'éther allophanique est solide, cristallin, incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant. Si on le dissout à froid dans l'eau de baryte, il se dépose des mamelons cristallins d'allophanate de baryte ; en même temps, la liqueur se charge d'alcool. (MM. Wœhler et Liebig.)

L'acide allophanique n'a pas encore été isolé ; on connaît seulement les allophanates de potasse, de soude et de baryte. Ces sels sont très peu stables. Traités par les acides, ils dégagent de l'acide carbonique, et la liqueur contient de l'urée.

Nous faisons suivre l'étude des principaux éthers formés par les acides oxygénés d'un tableau indiquant les noms et les formules des principaux éthers composés à acides organiques.

ÉTHERS COMPOSÉS A ACIDES ORGANIQUES.

Éther acétique.	$C^4H^5O,C^4H^3O^3$.
Éther acétique à 2 équivalents de chlore.	$C^4H^3Cl^2O,C^4H^3O^3$.
Éther trichloracétique.	$C^4H^5O,C^4Cl^3O^3$.
Éther acétique à 4 équivalents de chlore.	$C^4HCl^4O,C^4H^3O^3$.
Éther acétique à 5 équivalents de chlore.	$C^4Cl^5O,C^4H^3O^3$.
Éther acétique à 6 équivalents de chlore.	$C^4Cl^5O,C^4H^2ClO^3$.
Éther acétique à 7 équivalents de chlore.	$C^4Cl^5O,C^4HCl^2O^3$.
Éther acétique perchloré	$C^4Cl^5O,C^4Cl^3O^3$.
Éther acrylique	$C^4H^5O,C^6H^3O^3$.
Éther adipique	$C^4H^5O,C^6H^4O^3$.
Éther anamirtique.	$C^4H^5O,C^{35}H^{34}O^3$.
Éther anisique.	$C^4H^5O,C^{14}H^7O^5$.
Éther chloranisique	$C^4H^5O,C^{14}H^6ClO^5$.
Éther bromanisique.	$C^4H^5O,C^{14}H^6BrO^5$.
Éther nitranisique.	$C^4H^5O,C^{14}H^6(AzO^4)O^5$.
Éther bénique.	$C^4H^5O,C^{42}H^{41}O^3$. $C^4H^5O,C^{30}H^{22}O^3$.
Éther benzoïque.	$C^4H^5O,C^{14}H^5O^3$.
Éther nitrobenzoïque	$C^4H^5O,C^{14}H^4(AzO^4)O^3$.
Éther binitrobenzoïque	$C^4H^5O,C^{13}H^3(AzO^4)^2O^3$.
Éther bromotriconique	$C^4H^5O,C^8H^5Br^2O^3$.
Éther butyrique.	$C^4H^5O,C^8H^7O^3$.
Éther butyrique bichloré	$C^4H^5O,C^8H^5Cl^2O^3$.
Éther butyrique quadrichloré.	$C^4H^5O,C^8H^3Cl^4O^3$.
Éther butyroléique	$C^4H^5O,C^{34}H^{30}O^4$.
Éther camphorique	$(C^4H^5O)^2,C^{20}H^{14}O^6$.
Éther caproïque.	$C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^3$.
Éther caprylique	$C^4H^5O,C^{16}H^{15}O^3$.
Éther cérotique	$C^4H^5O,C^{54}H^{53}O^3$
Éther chlorocérotique.	$C^4H^5O,C^{54}H^{41}Cl^{12}O^3$.
Éther chloronicéique	$C^4H^5O,C^{12}H^4ClO^3$.
Éther chloronicéique nitrogéné	$C^4H^5O,C^{12}H^3Cl(AzO^4)O^3$.
Éther chrysanisique.	$C^4H^5O,C^{14}H^4Az^3O^{13}$.
Éther cinnamique.	$C^4H^5O,C^{18}H^7O^3$.
Éther nitrocinnamique	$C^4H^5O,C^{18}H^6(AzO^4)O^3$.
Éther citrique neutre.	$(C^4H^5O)^3,C^{12}H^5O^{11}$.
Éther aconitique	$(C^4H^5O)^3,C^{12}H^3O^9$.
Éther citraconique	$(C^4H^5O)^2,C^{10}H^4O^6$.
Éther itaconique.	$(C^4H^5O)^2,C^{10}H^4O^6$.
Éther cocinique.	$C^4H^5O,C^{22}H^{21}O^3$.

Éther cuminique. . . . . $C^4H^5O,C^{20}H^{11}O^3$.
Éther cyanique . . . . . C^4H^5O,C^2AzO.
Éther cyanurique . . . . . $(C^4H^5O)^3,C^6Az^3O^3$.
Éther élaïdique . . . . . $C^4H^5O,C^{36}H^{33}O^3$.
Éther éthalique. . . . . $C^4H^5O,C^{32}H^{31}O^3$.
Éther éverninique. . . . . $C^4H^5O,C^{18}H^9O^7$.
Éther formique . . . . . C^4H^5O,C^2HO^3.
Éther formique bichloré. . . . . $C^4H^3Cl^2O,C^2HO^3$.
Éther formique perchloré. . . . . C^4Cl^5O,C^2ClO^3.
Éther lactique. . . . . $C^4H^5O,C^6H^5O^5$.
Éther laurique . . . . . $C^4H^5O,C^{24}H^{23}O^3$.
Éther paramaléique (fumarique) . . . . . C^4H^5O,C^4HO^3.
Éther margarique. . . . . $C^4H^5O,C^{34}H^{33}O^3$.
Éther métacétique. . . . . $C^4H^5O,C^6H^5O^3$.
Éther moringique. . . . . $C^4H^5O,C^{30}H^{27}O^3$.
Éther mucique . . . . . $(C^4H^5O)^2,C^{12}H^8O^{14}$.
Éther paramucique . . . . . $(C^4H^5O)^2,C^{12}H^8O^{14}$.
Éther pyromucique . . . . . $C^4H^5O,C^{10}H^3O^5$.
Éther chloropyromucique . . . . . $C^4H^5O,C^{10}H^3O^5Cl^4$.
Éther myristique . . . . . $C^4H^5O,C^{28}H^{27}O^3$.
Éther œnanthique. . . . . $C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^2$.
Éther œnanthylique. . . . . $C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^3$.
Éther oléique. . . . . $C^4H^5O,C^{36}H^{33}O^3$.
Éther opianique. . . . . $C^4H^5O,C^{20}H^9O^9$.
Éther orsellinique . . . . . $C^4H^5O,C^{16}H^7O^7$.
Éther oxalique. . . . . C^4H^5O,C^2O^3.
Éther oxalique perchloré . . . . . C^4Cl^5O,C^2O^3.
Éther palmique . . . . . $C^4H^5O,C^{34}H^{32}O^5$.
Éther palmitonique . . . . . $C^4H^5O,C^{31}H^{30}O^3$.
Éther phénique. . . . . $C^4H^5O,C^{12}H^5O$.
Éther phénique binitrique. . . . . $C^4H^5O,C^{12}H^3(AzO^4)^2O$.
Éther phtalique. . . . . $(C^4H^5O)^2,C^{16}H^4O^6$.
Éther pyrotartrique . . . . . $(C^4H^5O)^2,C^{10}H^6O^6$.
Éther ricinoléique. . . . . $C^4H^5O,C^{33}H^{35}O^5$.
Éther salicylique. . . . . $C^4H^5O,C^{14}H^5O^5$.
Éther salicylique monobromé . . . . . $C^4H^5O,C^{14}H^4BrO^5$.
Éther salicylique bibromé. . . . . $C^4H^5O,C^{14}H^3Br^2O^5$.
Éther salicylique monochloré . . . . . $C^4H^5O,C^{14}H^4ClO^5$.
Éther salicylique bichloré. . . . . $C^4H^5O,C^{14}H^3Cl^2O^5$.
Éther salicylique mononitré. . . . . $C^4H^5O,C^{14}H^4(AzO^4)O^5$.
Éther salicylique binitré. . . . . $C^4H^5O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5$.
Éther sébacique. . . . . $C^4H^5O,C^{10}H^8O^5$.
Éther stéarique . . . . . $C^4H^5O,C^{38}H^{37}O^3$.
Éther subérique. . . . . $C^4H^5O,C^8H^6O^3$.
Éther tartrique . . . . . $(C^4H^5O)^2,C^8H^4O^{10}$.
Éther térébenzique . . . . . $C^4H^5O,C^{14}H^2O^3$.
Éther téréchrysique. . . . . $C^4H^5O,C^6H^3O^4$.

Éther toluique. . . . . $C^4H^5O,C^{16}H^7O^3$.
Éther nitrotoluique . . . . . $C^4H^5O,C^{16}H^6(AzO^4)O^3$.
Éther valérique. . . . . $C^4H^5O,C^{10}H^9O^3$.
Éther vératrique. . . . . $C^4H^5O,C^{18}H^9O^7$.

COMBINAISONS DE L'ÉTHER ORDINAIRE AVEC LES ÉTHERS MÉTHYLIQUE ET AMYLIQUE.

L'éther C^4H^5O produit avec l'éther méthylique un composé liquide, bouillant à 11°, et dont la densité de vapeur est égale à 2,151. Ce corps, qui a pour formule $C^6H^8O^2 = C^4H^5O,C^2H^3O$, a été nommé *éther méthylvinique*. On l'obtient en traitant l'éthylate de potasse KO,C^4H^5O par l'iodure de méthylène C^2H^3I, ou bien le méthylate de potasse KO,C^2H^3O par l'éther iodhydrique C^4H^5I :

$$\underbrace{KO,C^4H^5O}_{\text{Éthylate de potasse.}} + \underbrace{C^2H^3I}_{\text{Iodhydrate de méthylène.}} = IK + \underbrace{C^6H^8O^2}_{\text{Éther méthylvinique.}}.$$

$$\underbrace{KO,C^2H^3O}_{\text{Méthylate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^5I}_{\text{Éther iodhydrique.}} = IK + \underbrace{C^6H^8O^2}_{\text{Éther méthylvinique.}}.$$

Lorsqu'on traite l'éthylate de potasse KO,C^4H^5O par l'iodhydrate d'amylène $C^{10}H^{11}I$, ou bien l'amylate de potasse $KO,C^{10}H^{11}O$ par l'éther iodhydrique C^4H^5I, il se forme un composé huileux, *éther amylvinique* $C^{14}H^{16}O^2 = C^4H^5O,C^{10}H^{11}O$, qui bout à 112°, et dont la densité de vapeur est égale à 4,042.

La production de l'éther amylvinique est représentée par les 2 équations suivantes :

$$\underbrace{KO,C^4H^5O}_{\text{Éthylate de potasse.}} + \underbrace{C^{10}H^{11}I}_{\text{Iodhydrate d'amylène.}} = KI + \underbrace{C^{14}H^{16}O^2}_{\text{Éther amylvinique.}}.$$

$$\underbrace{KO,C^{10}H^{11}O}_{\text{Amylate de potasse.}} + \underbrace{C^2H^5I}_{\text{Éther iodhydrique.}} = KI + \underbrace{C^{14}H^{16}O^2}_{\text{Éther amylvinique.}}.$$

(M. WILLIAMSON.)

EAU-DE-VIE.

Les vins récoltés en France ne sont pas tous destinés à être consommés en nature. Une partie des vins du Midi, provenant de raisins riches en sucre, sont convertis en alcool par la distillation. On choisit généralement les vins blancs qui ne contiennent pas plus d'alcool que les vins rouges, mais qui fournissent un alcool plus fin et plus *droit en goût.*

L'alcool provenant de la fermentation du raisin est ordinairement impur; il contient une huile essentielle qui lui donne dans quelques cas une saveur agréable, et dans d'autres cas un goût désagréable.

On peut constater la présence d'une huile dans l'eau-de-vie en étendant cette liqueur de 6 parties d'eau et en la distillant avec précaution; il reste dans la cornue une couche huileuse: cette huile est surtout abondante dans les eaux-de-vie qui proviennent des marcs de vendange. En examinant la fermentation des différentes parties d'un grain de raisin, M. Aubergier s'est assuré que les pellicules du grain donnaient surtout naissance à la substance huileuse. 100 litres d'eau-de-vie de marc ont fourni 20 grammes d'une huile qui était formée d'éther œnanthique, d'huile de pomme de terre et d'huile grasse. Une seule goutte de cette huile a suffi pour infecter 100 litres d'eau-de-vie.

Cette huile peut être séparée de l'alcool par une distillation conduite avec ménagement; en effet, l'alcool bout environ à 78°, et cette huile n'entre en ébullition qu'entre 130° et 200°.

Les vins du Dauphiné, du Vivarais et de la Moselle donnent des eaux-de-vie qui participent du goût de terroir qui caractérise ces vins. C'est probablement à une circonstance de cette nature qu'il faut attribuer le goût et le bouquet si agréables des vieilles eaux-de-vie de Cognac.

On a pendant longtemps obtenu l'eau-de-vie en soumettant à la distillation à feu nu le vin destiné à la fabrication des eaux-de-vie; mais à moins qu'on n'opérât sur des vins blancs de bonne qualité, il était rare qu'on obtînt de l'alcool exempt du goût de marc ou de feu, contracté par ce mode de distillation. La pensée de substituer un autre mode à la distillation à feu nu paraît appartenir à Argand : elle a été mise à exécution par Édouard Adam qui opérait avec une espèce d'appareil de Woulf, dont les flacons tubulés remplis de vin étaient chauffés par la vapeur partant d'un générateur rempli d'eau : on conçoit qu'avec ce système, chaque flacon, inégalement échauffé, donnait de l'alcool à différents degrés.

Les procédés d'Adam ont été notablement perfectionnés par M. Cellier-Blumenthal qui a eu recours à un mode de distillation continu, et a su combiner son appareil de manière que, même pendant la vidange des *vinasses* (résidu des chaudières), la distillation ne soit pas

interrompue : le vin arrive dans l'appareil d'un côté, tandis que celui qui le précédait sort de l'autre, après avoir abandonné tout l'alcool qu'il contenait.

Nous devons nous borner à indiquer ici les bons effets de cet appareil, tant sous le rapport de l'économie de la main-d'œuvre et du combustible, que sous celui de la bonne qualité des produits, et renvoyer aux ouvrages techniques pour sa description.

Cet appareil donne des alcools à différents degrés de densité. Le degré de l'eau-de-vie est ordinairement de 22° à 24° : il descend, en veillissant, à 18° ou 20°. On reprochait à l'appareil de Cellier-Blumenthal de laisser perdre un peu d'alcool avec la vinasse qui coulait sans cesse. Derosne corrigea ce défaut en rendant l'écoulement de la vinasse intermittent, de sorte qu'elle put subir une ébullition durant quarante-cinq et même soixante minutes avant de s'écouler : l'appareil fonctionnait avec la même activité ; car le vin y arrivait en égale quantité et d'une manière continue. Cette disposition continue pour le vin, intermittente quant à la vinasse, a été simplifiée encore par M. Laugier.

En fractionnant les produits de la distillation du vin, ou bien en soumettant l'eau-de-vie à une nouvelle rectification, on obtient l'alcool appelé généralement esprit ou 3/6 de Montpellier. Il marque 33° à l'aréomètre.

L'eau-de-vie et l'alcool sont reçus dans des fûts dont ils dissolvent une partie de la matière colorante ; cette coloration est d'autant plus sensible que le séjour de ces liquides dans les tonneaux a été plus long. On est donc disposé à accorder plus de qualité, plus de vétusté à l'eau-de-vie colorée. Le commerce, pour satisfaire cette prévention du consommateur, coupe quelquefois les 3/6 de Montpellier avec de l'eau et les colore avec du caramel dissous dans une infusion de thé qui paraît donner à cette eau-de-vie nouvelle un goût de vétusté ; mais il est rare que cette falsification échappe au dégustateur expérimenté.

Les vins ne sont pas les seules substances desquelles on retire l'alcool ; les betteraves, les grains, certains fruits, tels que les cerises, les marrons, etc., donnent des alcools de bonne qualité et dont plusieurs sortes sont consommées comme eaux-de-vie.

Nous examinerons rapidement ces divers modes de production de l'alcool.

Alcool de betterave. — La fabrication du sucre de betterave produit une grande quantité de mélasse dont on ne peut utiliser la matière sucrée qu'en la convertissant en alcool. Cette mélasse, en effet, contient plusieurs matières salines qui lui donnent une saveur salée, âcre, fort désagréable. Elle doit être soumise à la fermentation ; on ramène sa densité à 8°, la température étant de 20°. On ajoute à 100 parties de mélasse 2 parties de levûre fraîche, délayée dans de l'eau légèrement tiède, et l'on brasse fortement.

La température de la pièce dans laquelle on opère étant à 15° ou 20°, la fermentation ne tarde pas à s'établir : la réaction s'annonce bientôt par le dégagement des bulles d'acide carbonique, d'abord autour des parois de la cuve, puis jusqu'au centre. Afin d'éviter que ces bulles ne s'élèvent les unes sur les autres en une mousse qui passerait par-dessus les bords, on verse à la superficie du liquide, suivant son volume, 1/2 litre à 2 litres de savon vert. Ce savon est décomposé par l'acide en excès dans le liquide qui fermente. L'huile grasse, mise en liberté, surnage, fait glisser et rompre les bulles, de sorte que la mousse s'affaisse sur elle-même. L'emploi d'une très petite quantité d'huile grasse battue avec de l'eau produit le même effet.

Dans cette distillation, on cherche non-seulement à tirer parti du sucre contenu dans les mélasses, mais on se propose aussi d'en retirer les matières salines qu'elles contiennent. C'est donc un inconvénient que de ramener avec de l'eau les mélasses à 8°. On a essayé de faire fermenter les mélasses à la densité de 14°; on a réussi, mais comme la température s'élève à 30°, il se produit alors une fermentation acide aux dépens de l'alcool.

On arrête cette acescence en enlevant de la cuve, lorsqu'elle est à 27°, la moitié de ce qu'elle contient et en la remplaçant par de la mélasse à 14° contenant une quantité suffisante de levûre (M. Dumas).

Cette partie de l'opération doit beaucoup aux travaux, aux observations et à l'expérience de M. Dubrunfaut; cet habile fabricant s'est aussi occupé de l'extraction du salin des mélasses de betterave. Au lieu d'eau, pour ramener ces mélasses à 8°, il emploie de la vinasse, ce qui lui donne une liqueur très riche en salin ; il se sert également de vinasse, au lieu d'eau pour alimenter un générateur de vapeur; enfin il utilise la flamme perdue d'un four à réverbère destiné à la calcination du salin, pour alimenter trois chaudières dans lesquelles il amène les vinasses à 32°, pour les étendre ensuite sur la sole du four à réverbère.

1000 kilogrammes de mélasse de betterave fournissent 110 à 140 kilogrammes d'un salin marquant 50° à 55° à l'alcalimètre de Gay-Lussac, c'est-à-dire représentant la moitié environ de son poids de potasse pure et anhydre.

Alcool de grain, de pomme de terre. — En Allemagne et en Angleterre, on fabrique en grand l'alcool de grain et de pomme de terre en traitant le grain *concassé* ou la pomme de terre cuite par une dissolution d'orge germée dont la diastase réagit sur la fécule et la transforme en glucose; on étend d'eau ce mélange dans lequel la fermentation ne tarde pas à s'établir, puis on distille.

Par le procédé suivi en Allemagne et surtout dans les fermes du Palatinat, on n'obtient qu'une eau-de-vie empyreumatique et de mauvais goût. Dans les localités où l'on fabrique spécialement ces sortes d'alcools,

on adopte maintenant la conversion de la fécule en glucose au moyen de l'acide sulfurique ; on fait fermenter et l'on distille dans les appareils que nous avons indiqués. Lorsqu'on n'emploie que du grain, on le fait germer, on le réduit en malt, on en fait une dissolution qu'on met à fermenter et qu'on soumet ensuite à la distillation.

L'eau-de-vie de pomme de terre contient de l'alcool amylique qui lui communique un goût et une odeur désagréables ; cette huile s'y trouve quelquefois en assez grande quantité pour que l'eau-de-vie devienne laiteuse par son mélange avec de l'eau. On débarrasse en grande partie l'alcool de l'huile qu'il contient en le mettant pendant quelques heures en contact avec du charbon de bois.

La saccharification et la fermentation des diverses semences fournissent les quantités d'alcool indiquées dans le tableau suivant :

100	kilogr.	de froment	donnent	40 à 45	litres d'alcool à 50°	centésimaux.
100	—	de seigle	—	36 à 42		—
100	—	d'orge	—	40		—
100	—	d'avoine	—	36		—
100	—	de sarrasin	—	40		—
100	—	de maïs	—	40		—

Pour la fabrication du *whisky* (Angleterre), on se sert d'orge germée pure dont on fait fermenter la dissolution au moyen d'une addition de levûre.

L'*alcool de genièvre* se fabrique en Hollande, avec une décoction fermentée de *malt d'estourgeon* (seigle), que l'on distille sur de la graine de genièvre concassée.

Le *rhum* est le produit de la distillation d'une dissolution fermentée de mélasse de canne mélangée avec du jus de canne. Celui qu'on expédie des colonies, et surtout de la Martinique, paraît être préparé avec le suc même de la canne (vesou).

On prépare dans la forêt Noire, avec les merises, une eau-de-vie (connue sous le nom de *kirschwasser*) extrêmement agréable, lorsqu'elle est vieille. On choisit les merises bien mûres, on les écrase, on pile une partie des noyaux, on laisse fermenter et l'on distille avec précaution. Cette liqueur donne lieu à une industrie agricole dans plusieurs départements de la France (Meurthe, Meuse, Vosges, Doubs, Haute-Saône).

Dans les années d'abondance et de maturité, on peut faire de très bon kirsch avec des cerises communes, surtout lorsqu'on a pris la précaution d'enlever les queues, de concasser tous les noyaux, de séparer le marc du fond de l'alambic au moyen d'une couche de paille ou d'un faux fond, et de rectifier au bain-marie.

Le prix élevé auquel on livre l'alcool depuis quelques années a attiré l'attention des chimistes et des industriels, qui ont cherché à modifier les

procédés déjà connus pour obtenir ce corps et à l'extraire économiquement de diverses plantes.

Bien des procédés ont été indiqués pour arriver à ce but, peu d'entre eux présentent les avantages qu'on en attendait. Nous examinerons ici les plus importants.

Nouveau procédé de fabrication de l'alcool de betterave.

Ce procédé est fondé sur l'observation suivante, due à M. Dubrunfaut, que « les betteraves débitées en morceaux peuvent subir la fermentation alcoolique, quand elles sont placées dans un liquide fermenté ou en fermentation. » Il a été appliqué en grand par M. Leplay et par M. Dubrunfaut.

Méthode de M. Leplay. — Pour obtenir l'alcool par la méthode de M. Leplay, il faut se procurer, au moyen de la presse, un poids de jus double de celui des betteraves qui doivent être soumises à la fermentation, additionner ce jus de 0,2 pour 100 d'acide sulfurique, et, après l'avoir *mis en levain* dans une cuve à la température de 24° ou 25°, introduire dans cette cuve un vase percé de trous et formant double fond. Dès que la fermentation du jus est active, on découpe les betteraves en rubans de 4 centimètres de large, et de 4 à 5 millimètres d'épaisseur, puis on les jette dans le vase que contient la cuve.

Par suite d'une réaction que l'on n'a pas encore expliquée (il est probable que l'acide sulfurique, en décomposant les pectates, rend les cellules de la plante plus perméables), la fermentation se propage dans les tissus saccharifères avec une telle rapidité, que la transformation du sucre en glucose, puis en alcool, est opérée dans l'espace de quinze heures.

On retire alors le vase formant faux fond, et lorsque les betteraves sont égouttées, on les charge à la pelle dans des cylindres perforés, que l'on enfile successivement sur un arbre vertical, jusqu'à ce qu'ils occupent une hauteur de 3 mètres.

Cet arbre, soulevé au moyen d'une grue tournante avec les vases qu'il supporte, est déposé dans un appareil distillatoire en forme de colonne cylindrique de $1^{m},30$ de diamètre, et communiquant par sa base avec un générateur pouvant fournir un courant de vapeur d'eau. On ferme la colonne avec un chapiteau que l'on adapte à un rectificateur au moyen d'un tube de jonction. En s'élevant dans l'appareil, la vapeur s'introduit dans les pores des betteraves, en chasse l'alcool, puis se condense et retombe en partie au bas de la colonne, d'où elle s'écoule au dehors de l'usine. L'alcool volatilisé passe d'abord dans le rectificateur, puis dans un serpentin, à l'extrémité duquel on le recueille dans un état de concentration tel qu'il marque 60° à l'alcoomètre centésimal.

Pendant que la distillation est en activité, les ouvriers découpent de

nouvelles betteraves et les font fermenter, ce qui permet de rendre l'opération continue.

Il est indispensable au succès de l'opération d'éviter les fermentations acétique, lactique et visqueuse, qui entraînent des pertes considérables. On y parvient sans peine en s'assurant, par des dosages journaliers, que le jus et les betteraves mis en fermentation contiennent toujours la quantité d'acide sulfurique précitée, et dans le cas où l'acidité s'affaiblit, en rétablissant le titre normal par une simple addition d'acide.

Les tranches de betteraves qui ont subi cette fermentation se conservent parfaitement dans des silos creusés en terre, où elles s'égouttent, et peuvent ensuite servir à la nourriture des animaux.

Méthode de M. Dubrunfaut. — La méthode de M. Dubrunfaut consiste : 1° à déterminer la fermentation des betteraves découpées, à l'aide d'un jus additionné de 3 millièmes d'acide sulfurique ; 2° à lessiver ensuite les tranches par les moyens ordinaires ; 3° et à extraire par distillation l'alcool que contiennent les eaux de lavage.

Alcool d'asphodèle. — L'asphodèle, plante de la famille des liliacées ou des asphodélées, qui croît dans le midi de la France et dans l'Algérie, contient une substance analogue au sucre, et que l'on peut facilement convertir en alcool.

Voici comment cette opération s'exécute. La partie tuberculeuse de l'asphodèle, qui seule renferme la matière sucrée, est lavée, divisée à la râpe et exprimée à deux reprises différentes après avoir été mouillée de 25 centièmes d'eau. On obtient ainsi 75 à 85 pour 100 de jus que l'on fait fermenter avec de la levûre comme le suc de betterave, et que l'on soumet ensuite à la distillation.

Quoique la quantité d'alcool extraite de ce jus soit environ de 8 pour 100, rendement double de celui du jus de betterave, la fabrication de l'alcool d'asphodèle n'est avantageuse que dans les pays où cette plante croît spontanément, car il est nécessaire d'attendre quatre ou cinq ans avant que les tubercules d'asphodèle soient de dimension convenable. On a reconnu de plus que la pulpe et les tranches macérées ne sont pas propres à la nourriture des bestiaux.

Alcool de topinambour. — Les topinambours, traités comme les tubercules d'asphodèle, fournissent 78 centièmes de leur poids d'un jus qui peut donner 4 ou 5 centièmes d'alcool à 94°. De plus, la pulpe exprimée convient parfaitement à la nourriture des bestiaux. Au cours actuel des alcools, la culture et la fermentation des topinambours peuvent donc offrir certains avantages.

On a proposé aussi de retirer l'alcool des cannes à sucre, des marrons, du maïs, des carottes, des navets, des panais, du chiendent, des glands, des cerises, des groseilles et des figues ; mais la quantité d'alcool que fournissent ces substances étant peu considérable, on trouve plus de profit à les appliquer à la nourriture des hommes ou des animaux. Le dahlia, le sorgho, les baies de sureau, etc., qui pourraient également servir à la fabrication de l'alcool, ne sont pas employés, à cause du prix élevé de ces matières premières.

Dans le but d'augmenter la force des eaux-de-vie, on les mélange parfois frauduleusement avec des substances corrosives telles que l'acide sulfurique. Cette altération grossière est heureusement facile à constater : il suffit, en effet, d'exposer l'eau-de-vie au contact de l'air, l'alcool s'évapore et laisse l'acide pour résidu. On reconnaît la nature de cet acide au moyen des réactifs ordinaires.

FABRICATION DU VIN.

Le vin est le suc fermenté du moût ou jus de raisin. Ce jus, nouvellement exprimé, est sucré ; il perd assez promptement cette saveur pour en contracter une autre qui est acide et surtout alcoolique.

La qualité du raisin influe nécessairement sur celle du vin. Toutes les espèces de raisins, quoique réunissant les conditions d'exposition et de maturation convenables, ne sont pas susceptibles de donner un vin potable et de durée. Ainsi, c'est en vain qu'on a tenté, dans les années abondantes, de convertir en vin les meilleurs chasselas ; ils n'ont jamais fourni qu'un vin plat et tournant facilement à l'acescence.

Le raisin destiné à la fabrication du vin doit provenir d'une exposition où il reçoive une température chaude, constante et régulière ; un sol mixte, plutôt siliceux et caillouteux qu'argileux, semble être une des bonnes conditions de la qualité du raisin. La vigne doit être peu fumée. Les tiges couchées en terre, sous le nom de *provins*, pour obtenir de nouveaux ceps, doivent seules, autant que possible, recevoir de l'engrais ; le reste de la vigne doit être amendé avec de la terre ; enfin une longue expérience a démontré que le vin produit par des raisins provenant de vignes anciennement plantées est meilleur que le vin fourni par de jeunes vignes. Aussi voit-on, dans les pays vignobles, des propriétaires conserver des vignes plus que séculaires et ne les abandonner que lorsqu'elles refusent toute espèce de récolte.

Nous devons faire observer que ces considérations générales ne s'appliquent qu'aux crus d'où l'on cherche à retirer plutôt la qualité que la quantité.

Il existe un grand nombre de variétés de vignes. Au premier rang, parmi les plants qui donnent des fruits propres à faire les meilleurs vins rouges, on doit citer :

Le *pineau noir* ou *noirien*, qui se cultive dans les bons crus de la Bourgogne et dans un grand nombre de contrées vinicoles et qui produit un vin délicat ; le *gamay*, qui donne beaucoup de vin, mais de médiocre qualité. C'est un des plants qui réussissent le mieux dans les plaines, et on doit le cultiver de préférence dans des terrains plats, où le noirien serait beaucoup moins productif, sans pouvoir donner de vins fins, faute de l'exposition convenable.

Parmi les raisins blancs, nous citerons :

Le *pineau gris*, le *gamay blanc*, et le *furmint*, qui donne en Hongrie le fameux vin de *Tokai*.

On rencontre dans le raisin les substances suivantes :

Eau, cellulose, glucose, acide pectique, tannin, albumine, ferment; plusieurs matières azotées solubles dans l'eau et l'alcool; huiles essentielles ; matières colorantes, jaune, bleue et rouge, produisant plusieurs nuances, qui font virer successivement la couleur du vin du violet au rouge orangé, ou au jaune-paille lorsque les colorations bleues et rouges sont affaiblies ; matières grasses, dont une, sans doute, concourt à la formation de l'éther œnanthique ; pectates et pectinates de chaux, de soude et de potasse ; tartrates et paratartrates de potasse, de chaux et d'alumine ; sulfate de potasse ; chlorures de potassium et de sodium ; phosphate de chaux, oxyde de fer, silice.

La maturité du raisin est une condition essentielle de la qualité du vin. Cette condition s'accomplit assez ordinairement dans les pays vignobles qui s'éloignent de la capitale et de ses environs, pour se rapprocher du midi de la France, surtout lorsque la vendange se fait dans le mois de septembre, et lorsque le vigneron ne se hâte pas trop de récolter.

On vendange, autant que possible, par un temps sec et sous l'influence du soleil. Le raisin, recueilli dans des paniers, est ensuite déversé dans des tonneaux placés au pied de la vigne. Dans plusieurs contrées, on l'écrase dans les tonneaux avec un bâton appelé *éraloir*, terminé à son extrémité par trois dents, jusqu'à ce que les pièces soient pleines. On économise ainsi le nombre des pièces et l'on rend leur transport plus facile.

Ce procédé n'est peut-être pas praticable dans les vignobles à température élevée, car la fermentation doit se développer plus promptement que si le raisin n'était pas écrasé. Cette observation est importante lorsqu'on opère sur des raisins noirs destinés à faire du vin blanc, car l'alcool développé réagirait sur la matière colorante de la pellicule et colorerait le vin.

Fabrication du vin blanc. — Lorsque le raisin est transporté dans le

cellier, on achève de l'écraser, si c'est du raisin noir, en le promenant avec un râteau sur un châssis de bois placé sur une cuve de bois ou de pierre, garni d'un filet de forte corde, à mailles espacées de manière à laisser seulement passer le grain du raisin. S'il s'agit de raisin blanc, on vide les tonneaux dans la cuve, on achève d'écraser le raisin, soit avec la fourche à trois dents, soit en le faisant piétiner par un homme descendu dans la cuve ; pendant ce temps, on ouvre un large robinet par où s'écoule le moût, qu'on dirige dans les tonneaux. A l'orifice de cette cannelle, dans l'intérieur de la cuve, on a placé un *panier* ou grillage destiné à intercepter les pellicules et les pepins.

Lorsque le moût cesse de couler, le marc est porté au pressoir, où il subit la pression nécessaire. On établit une différence entre le vin obtenu de *mère goutte* et celui qui provient du pressurage : ce dernier est considéré comme inférieur en qualité ; on le réserve assez ordinairement pour être coupé avec les moûts de raisin noir trop fortement colorés.

Si l'on désire conserver au vin sa blancheur, il faut le laisser le moins longtemps possible au contact de l'air ; les tonneaux, s'ils sont neufs, doivent être chaulés avec un lait de chaux à 40°, et ensuite soigneusement rincés ; si l'on fait usage de vieux tonneaux, on les soumet à un soufrage préalable : ces deux opérations ont pour but d'enlever aux fûts toute cause de coloration.

Le moût, introduit dans le tonneau, y subit la fermentation alcoolique, qui se manifeste par un dégagement de gaz acide carbonique et par la formation d'une écume blanche qui tient en suspension une substance de la nature de la levûre. Les tonneaux doivent être remplis de manière que le gaz et l'écume puissent se dégager sans perte de liquide ; ils ne doivent être bondonnés que lorsque le vin commence à s'éclaircir : ce bondonnage doit être fait à la main, de manière que le bondon puisse obéir au dégagement qui pourrait se manifester.

Lorsque la fermentation du moût est accomplie, on procède au soutirage des vins blancs qui doivent être consommés peu de temps après la récolte ; quant à ceux qui sont destinés à être conservés pendant un certain nombre d'années, on ne les soutire qu'après les premières gelées. On a soin de boucher exactement les tonneaux et de procéder régulièrement au remplissage (houillage).

Cette opération est une des conditions essentielles de la conservation de toute espèce de vin ; elle demande beaucoup de soins dans les premières semaines qui succèdent à la récolte ; mais il arrive un moment où il suffit de l'accomplir tous les mois. Lorsqu'on manque de vin de qualité égale à celui du tonneau qu'on veut achever de remplir, on lui substitue quelquefois du sable de rivière lavé et non effervescent. La diminution de volume du vin pendant sa conservation dépend surtout du plus ou moins d'aérage des caves.

Les vins blancs éprouvent parfois une maladie, appelée la *graisse* (fermentation visqueuse), occasionnée par une substance azotée, nommée *glaïadine* (François).

Les vins blancs contenant cette substance azotée ne peuvent être convertis en vins mousseux que lorsque la glaïadine en a été précipitée par une certaine proportion de tannin qui peut être de 1 gramme ou de 1/2 gramme par litre (François).

Fabrication du vin rouge. — Le raisin noir est amené de la vigne au cellier, écrasé ou entier. On le conserve quelquefois dans ce dernier état, lorsqu'il s'agit de vins de qualité ; car, dans les localités où la maturité n'est pas toujours égale, on fait subir au raisin une espèce de triage.

Lorsque le raisin est écrasé, ainsi que nous l'avons indiqué pour le raisin blanc, on enlève les rafles du raisin.

Les propriétaires de vignes ne sont pas bien fixés sur le moment où il faut enlever les rafles ; quelquefois on les enlève avant la fermentation et souvent après.

Le raisin, écrasé, convenablement foulé, est porté dans une cuve, dont la capacité varie de 30 à 45 hectolitres, où il perd peu à peu sa saveur sucrée. En prêtant l'oreille, on entend un bouillonnement ; les rafles, les pellicules et les pepins gagnent la partie supérieure de la cuve, où ils forment une espèce de croûte, un *chapeau*, qui préserve le liquide du contact de l'air. Dans certains pays vignobles, on laisse cette fermentation se développer avec le contact de l'air ; dans d'autres, on recouvre la cuve d'un plateau muni d'un tube qui donne issue à l'acide carbonique; enfin, dans quelques localités, on fait usage d'un faux couvercle troué, assujetti au-dessous du niveau du moût : ce couvercle maintient le chapeau constamment immergé et en contact avec le liquide en fermentation, qui, au moyen de l'alcool, dissout la matière colorante de la pellicule.

Il est utile de préserver le chapeau du contact de l'air ; car lorsque la fermentation est lente, il peut se former de l'acide acétique qui nuit à la qualité du vin. Lorsque la fermentation est sensiblement ralentie, on fait descendre le chapeau dans la cuve pour le soumettre à l'action du liquide fermenté.

La fermentation, suivant la température, est plus ou moins lente à s'établir ; comme on craint que cette dernière circonstance ne nuise à la qualité du vin, on provoque assez souvent cette fermentation en chauffant une certaine portion de moût pour élever la température de la masse.

Lorsque la liqueur a pris une coloration rouge, on procède au *décuvage*.

Cette opération s'effectue, comme pour le vin blanc, en séparant le vin de mère goutte du vin de pressurage, du moins pour les vins de qualité ;

l'entonnage et la préparation des fûts réclament les mêmes soins. Le bondonnage des fûts peut être un peu plus ferme que pour les vins blancs, car la fermentation s'est en grande partie accomplie dans la cuve. Le remplissage doit toujours être fait exactement, et, en général, on ne procède au premier soutirage qu'après l'hiver.

Vins mousseux. — Les vins mousseux les plus recherchés sont ceux de Champagne. Les vins mousseux de la Bourgogne et de la Touraine ne sont pas sans qualité; mais ils n'ont ni le bouquet ni la légèreté du vin de Champagne. On peut comprimer du gaz acide carbonique dans du vin blanc et le rendre mousseux à la manière des eaux gazeuses; mais cette mousse n'est pas persistante : elle n'est pas corsée comme celle qui provient de la réaction des éléments du moût sur eux-mêmes.

C'est avec du raisin noir qu'on prépare le vin de Champagne. On conçoit qu'aucune des précautions que nous avons indiquées pour conserver aux vins de choix leur qualité ne doit être négligée. Ainsi le triage du raisin est soigneusement accompli; le pressurage s'exécute avec la plus grande célérité, et l'on ne destine au vin mousseux blanc que la mère goutte. Le vin de pressurage, qui se colore déjà pendant cette opération, est converti en *vin rosé* par l'addition d'une proportion convenable de tournesol, lorsque la teinte rose n'est pas suffisamment prononcée.

Le moût destiné au mousseux blanc est traité ainsi que nous l'avons indiqué pour la fabrication des vins blancs. Au moment où l'on met en tonneau, on ajoute souvent 1 litre d'eau-de-vie de Cognac par 100 litres de moût. C'est ordinairement en décembre, par un temps sec et froid, qu'on procède à un premier soutirage et au collage. Le collage se fait au moyen de 16 grammes de colle de poisson pour 200 bouteilles. La colle est dissoute dans une suffisante quantité de vin blanc; on soutire une deuxième et une troisième fois en janvier et en février. Ce troisième soutirage est suivi d'un second collage. Enfin, en avril, on met le vin dans des bouteilles qui doivent contenir une plus ou moins grande quantité de dissolution saturée de sucre candi dans du vin blanc. Le propriétaire suit presque toujours à cet égard le goût du consommateur.

Le vin ainsi embouteillé, bouché avec des bouchons de première qualité introduits dans les bouteilles au moyen d'une forte pression et maintenus avec un fil de fer, est abandonné à lui-même pendant huit à dix mois. La fermentation continue dans les bouteilles couchées; l'acide carbonique se dissout dans le vin, et il se forme un dépôt de ferment qui se rassemble dans la panse inférieure de la bouteille.

Il est nécessaire d'enlever ce dépôt au moyen d'une opération appelée *dégorgement*. A cet effet, un ouvrier renverse adroitement la bouteille en lui imprimant un mouvement de rotation destiné à faire arriver le dépôt du centre de la bouteille sur le bouchon, et il place les bouteilles sur des planches percées de manière que tout le dépôt soit bien réuni.

Lorsque le vin est parfaitement clair, ce qui a lieu au bout de quinze à vingt jours, il enlève avec précaution la bouteille, le col en bas ; il coupe le fil de fer : le bouchon s'échappe tout imprégné de ferment, ainsi que d'une petite portion de vin qui est promptement remplacée par du vin clair ou du sirop ; la bouteille est de nouveau bouchée, ficelée et goudronnée, puis livrée à la consommation au bout de cinq ou six mois.

On a substitué depuis quelque temps au goudron des feuilles d'étain qui préservent les bouchons et le fil de fer de l'humidité des caves.

Vins de liqueur. — Les vins de liqueur contiennent une certaine quantité d'alcool et sont en même temps sucrés. On emploie dans la préparation de ces vins des raisins très sucrés, dans lesquels le ferment n'est pas en rapport suffisant avec la quantité de sucre ; alors on ajoute au moût une portion de ce même moût concentré par évaporation. Quelquefois, pour obtenir des vins de liqueur, on arrête la fermentation par une addition d'alcool.

C'est ainsi que sont préparés les vins de liqueur d'Espagne, de Portugal, d'Italie et de Tokai, en Hongrie.

Maladie des vins. — Les vins sont sujets à des maladies connues sous le nom d'*inertie*, de *pousse*, de *graisse*, d'*acide*, d'*astringence*, d'*amer* et de *fleur*.

L'inertie est l'arrêt de la fermentation du vin. On fait disparaître cette maladie en élevant la température du lieu où s'opère la fermentation.

La pousse est une seconde fermentation qui se développe tumultueusement dans le tonneau, et qui a pour effet de faire tourner les vins à l'amer. On porte remède à cette maladie en soutirant le vin dans un tonneau préalablement soufré : le gaz acide sulfureux qui remplit le tonneau a la propriété d'arrêter la fermentation.

Lorsque les vins deviennent graisseux, on y ajoute une certaine quantité de tannin.

Si les vins contiennent naturellement un excès d'acide tartrique, on peut le faire passer à l'état de bitartrate, très peu soluble, par l'addition d'un peu de tartrate de potasse neutre ; mais lorsque les vins tournent à l'acescence, il est difficile de les guérir de cette maladie.

Quand les vins renferment un excès de tannin, ils deviennent astringents. On corrige ce défaut au moyen de collages successifs.

Les vins rouges, surtout ceux de Bourgogne, tournent assez souvent à l'amer lorsqu'ils vieillissent. Cette maladie disparaît quelquefois par l'addition d'un peu d'alcool, mais plus souvent encore en ajoutant dans le vin devenu amer du vin nouveau de la même qualité. Dans tous les cas, il est nécessaire, après ces additions, de laisser les vins dans un repos complet pendant plusieurs mois.

Les matières azotées contenues dans le vin éprouvent quelquefois une fermentation putride qui transforme le tartrate de potasse en carbonate;

les vins prennent alors une coloration bleue et deviennent alcalins. On remédie à cet inconvénient en ajoutant de l'acide tartrique dans le vin.

Les vins acquièrent parfois un goût particulier, désigné sous le nom de *goût de fût*. Cette saveur est due à une huile essentielle qui se produit quand les vins se recouvrent de moisissures. En ajoutant 1 litre d'huile d'olive dans chaque pièce de vin, on dissout et amène à la surface l'huile essentielle qui peut être enlevée alors par décantation.

Enfin, les vins se couvrent quelquefois d'une espèce de champignon blanc très divisé qu'on appelle *fleurs*. On pense que cette maladie résulte d'une élévation de température du liquide, et qu'on peut en arrêter les effets en refroidissant les vins. Les fleurs se montrent surtout dans les tonneaux ou dans les bouteilles mal bouchés, et sont dues par conséquent à l'action de l'air sur les vins. Du reste, pour se débarrasser des fleurs, il suffit de remplir complétement le tonneau ; les fleurs viennent à la surface, et au moyen d'un coup de genou donné au fût, on les fait disparaître : elles reparaissent rarement lorsqu'on remplit les conditions de houillage et de bondonnage que nous avons recommandées.

Dans les années froides et pluvieuses, où le sucre ne se développe pas dans le raisin en proportion suffisante pour donner aux vins de la qualité, on ajoute au moût, au moment de la fermentation, une certaine quantité de sucre.

Dans la basse Bourgogne, on emploie ordinairement du sucre de canne ; dans les localités voisines des fabriques de glucose, c'est cette matière sucrée qu'on préfère.

On peut dire qu'en moyenne, le vin est un liquide composé en poids de 8 à 10 parties d'alcool, de 85 à 90 parties d'eau, de 2 à 5 parties d'un résidu formé de matière colorante et extractive, de tartre et autres sels à base d'alumine, de chaux, etc. ; de ferment, et quelquefois de sucre qui n'a pas été détruit par la fermentation.

L'alcool est le principe essentiel du vin ; sa proportion varie, en général, de 5 à 17 centièmes en volumes, suivant le climat, le sol, la culture, et surtout la température au moment de la maturité du raisin.

Les vins du Midi sont plus spiritueux que ceux du Nord, et dans la même localité ils diffèrent d'une année à l'autre.

Nous donnons un tableau tiré principalement des analyses de Gay-Lussac, et qui représente la quantité d'alcool en volumes contenue dans les principaux vins.

Tableau de la quantité d'alcool contenue dans quelques vins et boissons spiritueuses.

Vins.	Alcool p. 100.	Vins.	Alcool p. 100.
Bagnouls	17,0	Saint-Estèphe	9,7
Grenache	16,0	Phelan	9,2
Jurançon blanc	15,2	Tokai	9,1
Jurançon rouge	13,7	Bons vins de Bourgogne (Volnay)	11,0
Saint-Georges	15,0	Champagne	11,6
Malaga	15,1	Mâcon	10,0
Madère très vieux	16,0	Vins du Cher	8,7
Chypre	15,1	Angers (coteaux)	12,9
Vins de *poids* du Midi	13,0	Saumur	9,9
Vins communs du Midi	9,8	Vins de l'Ouest	10,0
Vauvert	13,3	Vins blancs de la Vendée	8,8
Frontignan	11,8	Wachenheim (Rhin)	11,9
Ermitage rouge	11,3	Forst	11,5
Côte-Rôtie	11,3	Scherwiller (Bas-Rhin)	11,0
Sauterne blanc	15,0	Westhoffen	10,0
Bomme blanc	12,2	Molsheim	9,2
Saint-Pierre-du-Mont	11,5	Rosheim	8,6
Barzac blanc, 1er cru	14,7	Barr	6,9
Barzac blanc, 2e cru	12,6	Ergersheim	6,0
Barzac blanc, 3e cru	12,1	Châtillon, près Paris	7,5
Poudensac blanc, 1er cru	13,7	Verrières, à 4 lieues de Paris	6,2
Poudensac blanc, 2e cru	13,0	Vin au détail à Paris	8,8
Poudensac blanc, 3e cru	12,1	Vin de la Société œnophile	9,3
Château-Laffitte	8,7	Id. en bouteilles	10,5
Château-Margaux	8,7	Vins des lies pressées, Paris	7,6
Château-Latour	9,7	Cidre le plus spiritueux	9,1
Château-Haut-Brion	9,0	Cidre le moins spiritueux	4,8
Château-Destournel	9,0	Poiré	6,7
Brannes-Mouton	9,0	Ale de Burton	8,2
Léoville	9,1	Ale d'Édimbourg	5,7
Grand-Larose-Kirwan	9,8	Porter de Londres	3,9
Cantenac	9,2	Bière vieille de Strasbourg	3,9
Giscours	9,1	Bière nouvelle	3,0
Lalagune	9,3	Bière rouge de Lille	2,9
Therme-Cantenac	9,1	Bière blanche de Lille	2,9
Tronquoy-Lalande	9,9	Bière de Paris	1,9

ANALYSE DES VINS.

Personne n'ignore que les vins sont malheureusement soumis à des falsifications fréquentes. On déguise souvent leur verdeur en saturant le bitartrate de potasse qu'ils contiennent par des carbonates de chaux, de soude ou de potasse.

Autrefois on les adoucissait, dit-on, avec de la litharge; cette falsification dangereuse se constatait avec facilité en brûlant le vin avec du nitre et en reprenant le résidu par l'acide azotique, qui dissolvait l'oxyde de plomb.

Le sous-acétate de plomb peut, dans quelques cas assez rares, servir à déceler des colorations artificielles. Un vin naturel précipite par ce réactif en gris verdâtre; quand le vin est coloré par du bois de Campêche, il précipite en bleuâtre, et en bleu indigo quand il a été coloré par du bois de Brésil.

Il est souvent utile de soumettre un vin à l'analyse. Il faut, dans ce cas, déterminer non-seulement la qualité du vin, mais encore sa richesse alcoolique.

La première question ne peut se résoudre que par la dégustation, la seconde est au contraire toute chimique.

On ne peut déterminer la richesse alcoolique d'un vin en prenant sa densité, puisque le vin est un mélange d'eau et d'alcool qui tient en dissolution différentes substances solubles. Il faut nécessairement extraire l'alcool par distillation. On introduit dans un petit appareil distillatoire de cuivre, ou simplement dans une cornue de verre, un volume bien connu de vin, soit 90 centimètres cubes. On adapte à la cornue un tube réfrigérant ou un ballon qu'on a soin de tenir plongé dans de l'eau froide; on soumet le liquide à une chaleur ménagée, et lorsqu'on juge que la liqueur distillée est égale au tiers à peu près du volume du vin soumis à l'expérience, on arrête la distillation; on ajoute à l'alcool une quantité d'eau telle que le mélange occupe exactement le même volume que le vin, c'est-à-dire 90 centimètres cubes. L'alcoomètre centésimal ayant été gradué à 15°, c'est à cette température que le vin et le liquide distillé, mêlé avec de l'eau, doivent être mesurés; sinon il faudrait tenir compte de la température et chercher dans les tables quelles sont les corrections à effectuer. L'aréomètre, plongé dans le liquide, fait connaître directement la richesse alcoolique du vin en expression de volumes. S'il marque, par exemple, 10°, cela veut dire qu'il y a dans 100 litres de vin essayé 10 litres d'alcool absolu. Lorsque les vins ou les autres liquides spiritueux que l'on soumet à la distillation sont très pauvres en en alcool, il vaut mieux ne pas étendre d'eau le produit de leur distillation et en prendre immédiatement le degré alcoométrique. Ainsi, en supposant, comme dans l'exemple précédent, qu'on ait opéré sur 90 centimètres cubes de vin et retiré par la distillation 30 centimètres cubes de liquide, si ce liquide marque 24° à l'alcoomètre, c'est que le vin contient $\frac{24}{3} = 8$ pour 100 de son volume d'alcool absolu; car il est évident que le nombre 24 est trois fois trop fort, le volume du liquide distillé étant trois fois moins grand que celui du vin.

L'opération qui consiste à déterminer la richesse alcoolique d'un vin, telle que nous venons de l'indiquer, n'exige pas plus de vingt-cinq à trente minutes : elle comporte un degré d'exactitude suffisant. Lorsqu'un liquide est riche en alcool, il faut en enlever plus d'un tiers par la distillation pour être certain qu'il ne restera pas d'alcool dans le résidu. On peut, lorsque ce cas se présente, étendre le liquide à essayer d'une quantité connue d'eau dont on tient compte.

Quand une liqueur alcoolique n'est mêlée ni avec du sucre ni avec aucune autre matière qui en altère le degré alcoométrique, il suffit d'y plonger l'alcoomètre centésimal pour connaître combien elle renferme d'alcool ; mais quand une liqueur laisse un résidu par l'évaporation, la mesure de son degré alcoométrique, déterminée directement, est toujours fautive. Il faut alors de toute nécessité soumettre une telle liqueur à la distillation ou recourir à un autre mode d'essai.

On emploie depuis quelque temps, pour analyser les vins, un instrument appelé *ébullioscope*, qui indique en quelques minutes les quantités d'alcool contenues dans un vin ou dans tout autre liquide spiritueux.

L'ébullioscope est fondé sur ce fait, que la température de l'ébullition d'un liquide spiritueux n'est que peu changée par une quantité de matière soluble qui altère assez la densité de ce liquide pour que les aréomètres ne puissent plus servir directement à en faire connaître la richesse.

Cet instrument n'est autre chose qu'un thermomètre à mercure, dont les divisions diminuent de longueur, depuis la température de 100° jusqu'à celle de 85°

Pour tracer l'échelle, on prépare des mélanges d'eau et d'alcool dans le rapport de 95 à 5, de 90 à 10, et ainsi de suite jusqu'au rapport de 40 à 60. On marque 0 sur l'échelle pour le point correspondant à l'ébullition de l'eau pure, 5 pour le point correspondant au mélange contenant 5 parties d'alcool, et ainsi successivement.

Comme l'ébullition varie avec la pression, avant de faire l'expérience on doit régler l'instrument. Aussi l'échelle de l'appareil est mobile, et disposée, par le moyen d'une vis de rappel, de manière que le zéro corresponde à l'extrémité de la colonne de mercure pour l'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique, au moment de l'expérience : on se dispense ainsi des tables de correction.

Quand le vin entre en ébullition, le thermomètre reste stationnaire pendant environ une minute ; c'est à cet instant qu'il faut lire le degré thermométrique : si le thermomètre marque 12°, c'est qu'il y a 12 pour 100 d'alcool absolu dans le vin soumis à l'essai.

On trouve depuis quelque temps, dans le commerce, deux espèces d'ébullioscopes : l'ébullioscope à cadran de M. Brossard-Vidal, et celui à tige droite de M. Conaty. M. Lerebours a apporté dans la confection de

ce dernier instrument des perfectionnements qui en ont rendu l'usage très commode, sans nuire à l'exactitude des résultats.

Des expériences comparatives faites par plusieurs chimistes ont démontré que les modes d'analyse que nous venons d'indiquer donnent des nombres qui se confondent, pour ainsi dire.

En 1830, M. Tabarié avait fait connaître un instrument qu'il appelait *œnomètre,* pour déterminer la quantité d'alcool contenue dans le vin et dans tout autre liquide spiritueux.

M. Tabarié soumettait le vin à l'ébullition dans un vase découvert, et laissait perdre l'alcool dans l'atmosphère. Il en appréciait la quantité par la différence de densité entre le vin et le résidu de la distillation, après avoir remplacé exactement par de l'eau le volume du liquide évaporé.

Le procédé de M. Tabarié, par son extrême simplicité, mériterait un examen nouveau et approfondi; car, s'il donnait des résultats suffisamment exacts, il serait préférable, sous certains rapports, aux procédés que nous avons indiqués précédemment.

Usages des résidus de la fabrication du vin et de la vigne.

Les feuilles provenant des vignes servent à la nourriture des bestiaux, particulièrement à celle des chèvres. Les sarments s'emploient comme combustibles; ils donnent des cendres très riches en sels de potasse, et que l'on répand sur le sol afin de lui rendre les bases alcalines qui lui ont été enlevées par les végétaux.

Les *lies*, ou dépôts qui se forment dans les diverses phases de la vinification, peuvent être traitées par l'eau bouillante qui leur enlève du bitartrate de potasse, ou bien être soumises à l'incinération afin d'en obtenir du carbonate de potasse, dit *cendres gravelées.* Le résidu de la lixiviation est employé comme engrais.

Quant aux lies qui se déposent à la suite des collages, elles servent directement d'engrais.

Les marcs, soumis à la distillation, donnent de l'alcool, et sont, dans certaines localités, distribués ensuite aux animaux, surtout aux moutons.

Dans le Midi on les fait servir à la préparation du verdet (acétate de cuivre).

PIQUETTE.

La piquette se prépare en introduisant du marc de raisin dans des tonneaux que l'on achève de remplir avec de l'eau. Cette boisson peut être consommée huit ou dix jours après sa fabrication; chaque litre de piquette, soutiré par la cannelle, est immédiatement remplacé par un même volume d'eau. Il en résulte que la piquette s'affaiblit de jour en jour en acquérant de l'ascescence et finit par ne plus être potable.

CIDRE ET POIRÉ.

Ces boissons proviennent des sucs de pommes ou de poires fermentés.

On produit annuellement dans les départements des anciennes provinces de Normandie et de Picardie 4 millions d'hectolitres de cidre de pommes et 867 000 hectolitres de poiré. (M. Payen.)

Les pommes destinées à la préparation du cidre peuvent être classées en trois groupes : les pommes à cidre précoces, qui mûrissent au commencement d'août en Normandie; les pommes à cidre de deuxième saison, qui mûrissent vers la fin de septembre; enfin, les pommes de la troisième saison, qui mûrissent à la fin d'octobre.

Les meilleures pommes à cidre sont amères et désagréables. On les récolte en octobre et en novembre; elles ne sont employées dans la préparation du cidre qu'après un mois de récolte : ce temps paraît nécessaire pour achever la maturation des pommes; car, pour faire de bon cidre, il faut employer les pommes bien mûres.

On ne doit pas attendre cependant que les pommes blettissent, car leur composition change, et elles perdent beaucoup de matière sucrée. Ce fait ressort clairement du tableau suivant, où se trouve indiquée la composition des pommes vertes, des pommes mûres et des pommes blettes :

	POMMES		
	Vertes.	Mûres.	Blettes.
Eau	85,50	83,20	63,55
Matière sucrée	4,90	11,00	7,95
Tissu végétal	5,00	3,00	2,06
Gomme	4,01	2,11	2,00
Albumine	0,10	8,50	0,60
Acides malique, pectique, gallique, tannique; chaux; malates alcalins; huiles grasses et volatiles; chlorophylle et matières azotées insolubles	0,49	0,19	»
	100,00	100,00	76,10

Les pommes, placées dans une auge de pierre, sont réduites en une espèce de pâte, au moyen de cylindres cannelés ou d'une roue de bois.

On les soumet ensuite au pressurage, dont les moyens varient suivant les localités. Un seul pressurage est toujours insuffisant; on est obligé d'en faire un second, en ajoutant au marc une certaine quantité d'eau.

La liqueur est alors transportée dans des tonneaux, où elle ne tarde pas à entrer en fermentation : on recouvre la bonde du tonneau d'un linge mouillé, à travers lequel se dégagent l'acide carbonique et l'écume.

En Normandie, on procède à un soutirage dans des tonneaux de 700 à 800 litres, où se termine la fermentation. C'est à ces tonneaux qu'*on tire* pour la consommation journalière.

Cette manière de consommer et de débiter le cidre est vicieuse. On y remédierait en substituant à ces grands tonneaux des tonneaux de moindre dimension, qui ne resteraient pas aussi longtemps en vidange ; le cidre ne serait pas soumis à un si long contact avec l'air, et il ne contracterait pas cette saveur acide, qui se manifeste surtout lorsque le tonneau tire à sa fin.

Lorsqu'on veut conserver le cidre doux et mousseux, on arrête la fermentation en le recevant dans un tonneau soufré ; après quelques jours de repos, on met le cidre dans des bouteilles qui doivent être ficelées soigneusement.

Le poiré s'obtient par le même procédé que le cidre. Les poires, contenant plus de sucre que les pommes, donnent une liqueur plus alcoolique que le cidre. Le poiré s'éclaircit facilement ; comme il est moins coloré, il sert plus souvent à la falsification des vins blancs.

Dans les années d'abondance, comme en 1847, il était si difficile de se procurer des tonneaux et de conserver le cidre, qu'on a dû dessécher les pommes : en leur rendant ensuite l'eau qu'elles avaient perdue par la dessiccation, on a obtenu un cidre de bonne qualité.

BIÈRE.

La bière est un liquide fermenté qui contient, en moyenne, 2 à 4 centièmes d'alcool, des proportions très variables d'acide carbonique, 90 à 95 centièmes de son poids d'eau, de petites quantités de sucre, de dextrine et diverses matières extractives, amères et aromatiques, de l'acide lactique et des traces de sels inorganiques. Les bières anglaises les plus fortes contiennent 8 pour 100 d'alcool; la bière des cafés de Paris en renferme 1 1/2 à 3 pour 100.

L'usage de la bière remonte aux époques les plus éloignées. L'Angleterre, l'Allemagne, la Belgique, en consomment d'énormes quantités. A Londres, la consommation annuelle s'élève à près de 300 millions de litres; à Paris, elle n'est que de 14 millions de litres. La bière bien fermentée est une boisson saine et nourrissante.

La fabrication de la bière emploie deux matières premières : les cônes de houblon (*Humulus lupulus*) et l'orge.

Les cônes de houblon contiennent à leur base une poussière jaune

granulée, aromatique, nommée *lupuline*, qui s'y trouve dans le rapport de 8 à 18 pour 100. (MM. Payen et Chevallier.)

Cette lupuline contient cinq substances :

Huile volatile, — résine, — matière azotée, — substance amère, — substance gommeuse.

Les cônes renferment 2 pour 100 d'huile volatile : c'est cette huile et probablement la résine qui communiquent à la bière une odeur aromatique agréable ; la substance amère contribue à sa conservation.

Dans la récolte, la dessiccation et l'expédition du houblon, on prend toute espèce de précaution pour conserver les éléments qui entrent dans sa composition, et surtout l'huile essentielle très volatile qu'il contient.

Toutes les céréales peuvent être employées à la préparation de la bière ; mais on donne la préférence à l'orge (*Hordeum vulgare*).

Le développement de la diastase ne peut avoir lieu que par la germination du grain, et celle-ci ne se manifeste que lorsque le grain a un certain degré d'humidité. A cet effet, l'orge est versée dans de grandes cuves où elle reçoit de l'eau dont elle doit être totalement recouverte ; lorsqu'elle est suffisamment humectée et remuée, on l'abandonne pendant quelque temps au repos pour laisser surnager les grains avariés qui doivent être enlevés.

Cette immersion de l'orge dure jusqu'au moment où le grain pressé entre les doigts s'écrase en formant une espèce de pâte. Alors on donne issue à l'eau de lavage, on lave le grain, on le laisse égoutter et on le fait sortir de la cuve pour le faire tomber sur le sol carrelé d'une pièce appelée *germoir*, qui est placée assez souvent dans une cave, mais toujours de manière qu'elle n'éprouve que de très légères variations de température.

L'orge est laissée en tas de 35 à 40 centimètres jusqu'au moment où la germination commence à se développer. A mesure que la germination avance, on diminue l'épaisseur du tas et on le remue assez fréquemment pour établir une uniformité de germination ; lorsqu'elle arrive à son terme, le tas ne doit plus avoir que 10 à 15 centimètres d'épaisseur.

Le point blanc qui apparaît sur le grain qui commence à germer est la radicule, qui se bifurque bientôt en se développant.

Ces bifurcations se recourbent sur elles-mêmes et forment ce que les ouvriers appellent des *pattes d'araignée ;* ce signe indique le moment où la germination doit être arrêtée.

Du même point d'où est partie la radicule, mais quelque temps après, apparaît la tigelle, qui se dirige dans un sens opposé ; lorsqu'elle est arrivée aux deux tiers de la longueur du grain, on doit empêcher un plus grand développement, car à ce moment il s'est produit assez de diastase pour saccharifier l'amidon.

Il faut alors remuer pendant quelque temps le tas pour lui faire perdre la température qui pourrait favoriser la continuation du développement de la tigelle. L'orge est ensuite portée dans un grenier aéré où elle perd son excès d'humidité au point de ne plus humecter la main. C'est alors qu'il faut lui enlever toute faculté germinatrice en la soumettant à une température élevée.

Dans l'opération que nous venons de décrire (le maltage), il se forme beaucoup d'acide carbonique aux dépens de l'oxygène de l'air, au point qu'il serait dangereux d'entrer dans le germoir sans quelque précaution.

Il est important, pour le succès de la germination, d'opérer autant que possible à une température égale. Aussi c'est en *mars* et à l'automne qu'on procède à la préparation du *malt*.

L'orge, bien essorée, est introduite dans un appareil appelé *touraille*, où elle est exposée à une température suffisante pour être complétement desséchée et rendue cassante sous la dent, sans avoir rien perdu de sa blancheur intérieure. Cet appareil de dessiccation est une pyramide quadrangulaire tronquée, renversée, dont les côtés ont de 4 à 7 mètres. Sur le sommet de cette pyramide, on a placé une toile métallique à mailles assez serrées pour ne pas donner passage à l'orge. A la partie tronquée de la pyramide se trouve un fourneau surmonté d'une voûte percée de carneaux destinés à porter jusqu'à la toile la chaleur produite par le fourneau alimenté par du coke, du charbon de bois, de la houille de Fresne ou du bois donnant peu de fumée.

La température est ménagée, surtout dans le commencement de l'opération, où l'amidon de l'orge mouillée pourrait se convertir en empois. Le grain est assez fréquemment remué pour obtenir une dessiccation égale; la température, graduellement augmentée, ne doit jamais atteindre 100°, car alors la diastase serait décomposée.

La chaleur employée à la dessiccation du malt ne doit pas dépasser 30° à 40°, si l'on veut s'en servir pour obtenir de la bière blanche, et 80° pour la bière jaune ambrée dont on fait le plus fréquemment usage en France.

Le malt, convenablement desséché, est soumis à un criblage destiné à séparer les germes qui, en raison d'une substance azotée qu'ils contiennent, sont employés avec succès comme engrais. Ce malt, par la germination, a contracté une saveur sucrée et une odeur assez agréable. Dans cet état, si toute la diastase a été bien développée, il doit, à l'exception de la pellicule, se dissoudre dans l'eau à la température de 70°.

Il est bien rare qu'en fabrique on arrive à un pareil résultat, si l'on en juge par le résidu appelé *drèche*, encore plus considérable, qui reste lorsqu'on a épuisé le malt de toute la matière sucrée qu'il contient.

Le malt ainsi desséché ne tarde pas à reprendre un peu d'eau hygrométrique; c'est alors qu'il est porté au moulin pour être plutôt concassé que réduit en farine, car on craindrait que, dans ce dernier état, il n'offrît des difficultés au brassage.

Le malt divisé est porté dans une cuve, dite *cuve matière*, munie d'un faux fond percé de trous coniques pour prévenir l'engorgement. Il y reçoit trois immersions successives et distancées dans l'eau ; l'une à 70°, l'autre à 80°, et la dernière à 90°.

A chaque immersion, le malt est mélangé vivement avec l'eau au moyen de râbles de bois. C'est à cette opération qu'on a donné le nom de *brassage*.

L'eau de la première immersion, bien qu'à 70°, ne tarde pas à descendre par le brassage à 60°. Cette température est suffisante pour que l'eau pénètre le malt et le fasse gonfler, pour dissoudre le sucre produit pendant la germination, hydrater l'amidon et le disposer à subir l'action de la diastase. On favorise cette action, après la première immersion, en abandonnant la cuve à elle-même pendant une demi-heure; puis on pratique la seconde immersion à 80°, qui est bientôt ramenée à 70° par le fort brassage que subit le mélange. C'est à cette température que la diastase achève de convertir l'amidon en sucre et en dextrine.

La cuve est alors recouverte. Après un repos de trois heures, on ouvre la cannelle placée au-dessous du faux fond et l'on dirige la liqueur claire, au moyen de pompes, dans des chaudières de *cuite*, où elle est évaporée. Le malt subit ensuite une troisième immersion à 90°, un brassage et un repos ; puis, la liqueur saturée est réunie avec celle déjà en évaporation.

Le malt est encore immergé dans l'eau bouillante ; mais cette dernière infusion est destinée à la fabrication d'une bière légère (petite bière) ou à épuiser de nouveau malt.

La quantité d'eau employée pour les infusions dépend de la force de la bière qu'on veut obtenir. Cependant, dans les brasseries de Londres, on emploie généralement 81 hectolitres d'eau pour 38 hectolitres de malt, et 27 hectolitres d'eau pour obtenir l'infusion destinée à la petite bière. (M. Dumas.)

La liqueur des trois premières immersions réunie dans la chaudière de cuite est portée à l'ébullition. C'est alors qu'on ajoute le houblon dans le rapport de 300, 600 et 1000 grammes par hectolitre de malt, suivant la qualité de la bière. La liqueur, amenée à un point de concentration qui varie avec l'espèce de bière que le fabricant veut obtenir, prend le nom de *moût ;* sa température est beaucoup trop élevée pour subir la fermentation, il faut donc l'abaisser par le refroidissement.

En sortant de la chaudière, le moût est dirigé dans une cuve rectangulaire, nommée *bac à repos*, où il laisse déposer par un repos de trois heures le houblon et les autres substances étrangères qu'il pourrait contenir. De là, on le fait écouler dans un autre bac de 15 centimètres de hauteur où on le maintient en couche très mince pour qu'il subisse le plus promptement possible l'action du courant d'air froid qui doit le ramener à 15° ou 18°.

Cette opération trop lente expose le moût sur de grandes surfaces à l'action de l'air ; elle favorise la fermentation acide et toutes les altérations qu'on a tant à craindre dans les brasseries. L'emploi des réfrigérants qui agissent par circulation d'eau et vaporisation commence à se généraliser. Ces appareils sont composés de conduits concentriques ou doubles, dans lesquels l'eau froide circule en sens inverse du liquide chaud, de manière à donner lieu à un échange de température méthodique.

C'est alors qu'on fait écouler le moût du bac dans la cuve *guilloire*, où il doit subir la fermentation alcoolique au moyen d'une addition de levûre qui varie pour la petite bière de 0,0018 à 0,0025, suivant la température de la saison, et, pour la bière double, de 0,0020 à 0,0035.

Le moût ne tarde pas à subir une fermentation qui se manifeste par une écume blanche dont toute la cuve est recouverte. Cette mousse acquiert peu à peu par son contact avec l'air une couleur brune qui nécessite le *soutirage* de la liqueur dans des tonneaux où la fermentation doit se continuer et se terminer.

La fermentation est assez tumultueuse pour qu'il soit nécessaire de ne pas remplir le tonneau et de l'incliner, afin que le liquide qui s'échappe avec l'excès de levûre puisse se rendre dans un conduit placé sous les tonneaux destinés à le recueillir.

Lorsque l'action est terminée, on relève le tonneau, on le remplit et la bière peut être livrée à la consommation. Il ne reste plus qu'à la clarifier avec de la colle de poisson et à la mettre en bouteilles.

Dans certaines brasseries, où l'on tient à obtenir une petite bière de bonne qualité, on n'épuise pas, pour la bière forte, autant le malt que nous l'avons indiqué, et l'on ajoute au moût une certaine quantité de glucose ; on en ajoute même dans la petite bière pour qu'elle puisse se conserver plus longtemps en devenant plus alcoolique. Le glucose préparé avec l'amidon et l'acide sulfurique contient une matière amère qui permet de diminuer la proportion de houblon ordinairement employée dans la fabrication de la bière.

La bière, le cidre et le poiré ne doivent être placés ni conservés dans des vases de zinc ou de plomb, ces métaux formant avec les acides contenus dans ces liqueurs des sels solubles et vénéneux.

Nous donnons ici les proportions usitées dans les brasseries françaises pour obtenir les différentes bières :

Bière double.	Malt	2000 kilogr.	Eau à 60°	2500 litres.	qui produisent 60 hectol. de bière double.
	Sirop à 33°.	200 kilogr.	Eau à 90°	2500 litres.	
	Houblon . .	60 kilogr.	Eau à 100°	1200 litres.	
Petite bière. .	Lavage du malt.		Eau à 100°	4000 litres.	produit 40 hectolit. de petite bière, représentant 20 hectolitres de bière double.
Bière de Lille. — Bière ordinaire.	Malt concassé			2000 kilogrammes.	qui produisent 72 hectol. de bière de table.
	Froment.			16 litres.	
	Houblon de Poperinghe . . .			26 kilogrammes.	
Bière de Lille. — Petite bière.	Lavage du malt précédent.				qui produisent 28 hectol. de petite bière.
	Froment.			6 litres.	
	Houblon de Poperinghe . . .			6 kilogrammes.	

Voici maintenant les proportions des diverses substances qui entrent dans la composition de quelques bières étrangères :

Ale.	Malt pâle	40 hectolitres.
	Houblon de Kent.	50 kilogrammes.
	Sel marin	1 kilogramme.
	Levûre.	de 10 à 15 kilogrammes.
		qui produisent 50 ou 60 hectolitres d'ale.
Porter	Malt pâle	21 hectolitres.
	Malt ambré	16 hectolitres.
	Malt brun (1).	8 hectolitres.
	Houblon brun.	de 60 à 67 kilogrammes.
	Sel marin.	de 1 à 2 kilogrammes.
	Levûre	de 20 à 30 kilogrammes.
		qui produisent de 56 à 66 hectolitres de porter.
Bière de Louvain.	Blé moulu.	5500 kilogrammes.
	Orge germée séchée à froid .	1400 kilogrammes.
	Avoine moulue	100 kilogrammes.
	Houblon.	65 kilogrammes.
		qui produisent 130 hectol. de *Peetermann*, ou 225 hectolitres de bière blanche.

(1) Le malt brun employé dans la fabrication du porter a subi dans les tourailles une altération profonde : une partie de la matière sucrée s'est transformée en caramel qui colore la bière, et il s'est produit, en outre, une huile empyreumatique qui donne au porter un goût de grain roussi fort estimé des consommateurs.

L'analyse d'une bonne bière de Strasbourg, fabriquée exclusivement avec de l'orge et du houblon, a donné les résultats suivants :

Bière soumise à l'analyse.	1 litre.	
Alcool absolu	0gr,045	
Substances solides	48gr,440, où se trouvent	{ 0gr,81 d'azote. 0gr,93 de matière minérale.

(MM. Payen et Poinsot.)

Les substances solides que renferme la bière paraissent être, à poids égal, aussi nourrissantes que l'orge, ce qui explique les propriétés nutritives de cette boisson. (M. Payen.)

Emploi des résidus de la fabrication de la bière.

Les grains légers qui proviennent de la trempe peuvent servir à la nourriture des poules.

La drèche, mélangée avec des fourrages, sert à l'alimentation des vaches laitières.

Enfin le houblon épuisé est employé comme engrais.

ESPRIT DE BOIS. — ALCOOL MÉTHYLIQUE. $C^2H^4O^2$.

C^2	150,00	37,50
H^4	50,00	12,50
O^2	200,00	50,00
	400,00	100,00

On retire de la distillation du bois un liquide qui a été découvert en 1812 par Ph. Taylor, et connu pendant longtemps sous le nom d'*éther pyroligneux* ou d'*esprit pyroxylique*. MM. Dumas et Péligot ont soumis l'esprit de bois à un examen complet; c'est seulement depuis leurs travaux importants qu'on connaît la véritable nature de l'esprit de bois et qu'on a pu le comparer à l'alcool. Nous emprunterons à ces chimistes la plupart des détails que nous allons donner sur l'esprit de bois.

Propriétés.

L'esprit de bois est liquide, très fluide, incolore, d'une odeur alcoolique, d'une saveur brûlante; à l'état pur, il est neutre aux réactifs colorés; il est très inflammable. Sa densité à 20° est égale à 0,798, ou à 0,820 (J. Pierre). Elle ne diffère que peu de celle de l'alcool. L'esprit de bois est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il bout à 65°,5. La densité de sa vapeur est 1,620; sa formule représente 4 volumes de vapeur. Sous ce rapport, il ressemble, comme on le voit, à l'alcool. On a fait sur la constitution de l'esprit de bois des hypothèses qui rappellent celles dont nous avons parlé en traitant de l'alcool.

MM. Dumas et Péligot considèrent l'esprit de bois comme un bihydrate de méthylène. Ils donnent le nom de *méthylène* au carbure d'hydrogène qui aurait pour formule C^2H^2, et représentent par conséquent l'esprit de bois par la formule C^2H^2,H^2O^2. C'est cette hypothèse qui leur a servi de base pour la nomenclature de tous les composés d'esprit de bois qu'ils ont découverts.

D'autres chimistes ont considéré l'esprit de bois comme un hydrate d'oxyde de méthyle C^2H^3. Dans cette théorie, l'esprit de bois aurait la formule suivante : C^2H^3O,HO.

Le noir de platine détermine l'oxydation de l'esprit de bois qui se convertit en acide formique :

$$\underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit de bois.}} + O^4 = \underbrace{C^2HO^3}_{\text{Acide formique.}} + 3HO.$$

On se rappelle que l'alcool dans les mêmes circonstances produit de l'acide acétique :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^4 = \underbrace{C^4H^3O^3}_{\text{Acide acétique.}} + 3HO.$$

La potasse et la soude se dissolvent facilement dans l'esprit de bois ; les dissolutions prennent une teinte brune au contact de l'air. Cette réaction permet de constater la présence de l'esprit de bois dans l'alcool ordinaire, qui ne se colore pas immédiatement au contact de ces alcalis.

L'esprit de bois, mélangé avec le sel ammoniac et chauffé en vase clos, à la température de 300°, donne des chlorhydrates de méthyliaque, de biméthyliaque et de triméthyliaque. (M. Berthelot.)

Le chlorure de chaux transforme l'esprit de bois en un composé chloré fort intéressant, qui a été nommé *chloroforme :* C^2HCl^3.

Lorsqu'on met du potassium en contact avec de l'esprit de bois, il se dégage de l'hydrogène et il se produit un composé cristallisable qui a pour formule KO,C^4H^3O, *alcool méthylique potassé*, *méthylate de potasse.*

L'esprit de bois s'unit à la baryte avec dégagement de chaleur, et donne un corps cristallin qui a pour formule $BaO,C^2H^4O^2$.

La chlorure de calcium forme avec l'esprit de bois une combinaison qui est représentée par $(C^2H^4O^2)^2,CaCl$. Cette combinaison cristallise en tables hexagonales ; elle est décomposée par l'eau. C'est elle qui sert de base à la purification de l'esprit de bois. (M. R. Kane.)

L'esprit de bois se combine avec le bichlorure d'étain et les perchlorures de fer et d'antimoine. Les fluorures de bore et de silicium sont absorbés immédiatement par l'esprit de bois.

Les alcalis peuvent, sous l'influence d'une température élevée, déterminer l'oxydation de l'esprit de bois. Dans ce cas, l'eau est décomposée et l'hydrogène se dégage. L'esprit de bois se transforme d'abord sous l'influence de l'eau et de l'hydrate alcalin, en formiate de potasse : $C^2H^4O^2 + KO,HO = KO,C^2HO^3 + H^4$.

Si l'on chauffe le formiate de potasse avec un excès d'alcali, il se dégage de l'hydrogène et de l'eau, et le formiate se convertit en oxalate : $KO,C^2HO^3,HO = KO,C^2O^3 + HO + H$.

Si l'on fait intervenir une température plus élevée, l'oxalate dégage de l'hydrogène et se change en carbonate : $KO,C^2O^3 + KO,HO + HO = 2(KO,CO^2) + HO + H$.

On comprend, d'après ces formules, que l'esprit de bois, en passant sur de la potasse chauffée au rouge, donne naissance à des mélanges de formiate, d'oxalate et de carbonate de potasse.

Préparation. — Usages.

Lorsqu'on soumet le bois à la distillation, on obtient deux espèces de

liquides, l'un goudronneux, et l'autre formé par de l'eau qui tient surtout en dissolution de l'acide acétique, de l'acétone et de l'esprit de bois.

Si l'on sépare la partie aqueuse et qu'on la soumette à la distillation au bain-marie, on obtient de l'esprit de bois qui n'est pas encore pur : on le traite alors par la chaux, pour le débarrasser de l'eau et de l'acide qu'il contient. Mais il est toujours difficile de séparer l'esprit de bois de l'acétone; on y arrive cependant en mélangeant l'esprit de bois impur avec du chlorure de calcium. L'esprit de bois contracte avec le chlorure de calcium une combinaison qui résiste à la température à laquelle l'acétone peut se volatiliser. On mélange donc l'esprit de bois avec le chlorure de calcium; on distille jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de produit volatil; on traite la combinaison du chlorure et de l'esprit de bois par l'eau, qui la décompose, et en distillant de nouveau, on obtient de l'esprit de bois, qui, pour être amené à l'état de pureté absolu, doit être distillé et rectifié sur de la chaux.

Le meilleur procédé pour purifier l'esprit de bois consiste à distiller ce produit, après l'avoir étendu de son volume d'eau. Les hydrogènes carbonés qui souillent l'esprit de bois passent les premiers à la distillation. On essaie de temps en temps si le liquide condensé se trouble par l'eau; quand il reste clair, on attend encore un peu et l'on change de récipient : ce qui passe alors est de l'esprit de bois pur qu'il ne reste plus qu'à concentrer.

En opérant sur 10 parties de bois, on retire en général 1 partie d'hydrogène carboné, 5 parties d'esprit de bois impur et pouvant servir à une nouvelle opération, enfin 4 parties d'esprit étendu d'eau, mais débarrassé de produits empyreumatiques.

L'esprit de bois ainsi obtenu est quelquefois tellement pur, que son odeur et même son goût ne présentent plus rien de goudronneux; il ne se trouble plus par l'addition de l'eau. (M. Demondésir.)

Le bois donne par sa distillation de l'esprit de bois et de l'acide acétique qui se trouvent à peu près dans le rapport de 1 partie d'esprit de bois contre 20 d'acide acétique.

L'esprit de bois dissout avec facilité les résines et est employé dans la fabrication des vernis. On doit en outre le considérer comme un nouveau dissolvant qui peut être utilisé dans l'analyse immédiate.

La partie aqueuse obtenue dans la distillation du bois renferme parfois, au lieu d'alcool méthylique, une substance particulière qui a été nommée successivement *lignone* (M. L. Gmelin) et *xylite* (MM. Weidmann et Schweizer).

La xylite est liquide, incolore, très fluide, d'une odeur agréable et

d'une saveur âcre. Sa densité, prise à 18°, est égale à 0,804 (Liebig). Elle bout à 60°; la densité de sa vapeur est 2,17 (Weidmann et Schweizer). On peut la mêler en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

Distillée avec l'acide sulfurique, la xylite donne de l'acide acétique, de l'acide formique, du sulfate, de l'oxalate, de l'acétate de méthylène et cinq corps nouveaux qui ont reçu les noms de :

Méthol,	Xylinaphta,	Mésitène.
Xylitoel,	Mésite,	

MÉTHYLAL. $C^6H^8O^4$.

C^6	450,00	47,36
H^8	100,00	10,52
O^4	400,00	42,12
	950,00	100,00

Ce corps se produit lorsqu'on distille de l'esprit de bois avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

Le méthylal est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois; il bout à 42°. Sa densité est 1,855. Une solution alcoolique de potasse le convertit en formiate. Le chlore le change en sesquichlorure de carbone C^4Cl^6. On peut considérer le méthylal comme formé de 3 équivalents d'éther méthylique : 1 équivalent d'éther aurait échangé 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent d'oxygène. On peut aussi l'assimiler à l'acétal et le regarder comme formé de 2 équivalents d'éther méthylique et de 1 équivalent d'aldéhyde méthylique.

(MM. R. Kane et Malaguti.)

ACTION DU CHLORE SUR L'HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ.

Lorsqu'on fait réagir le chlore sur l'hydrogène protocarboné C^2H^4, ce gaz perd d'abord 1 équivalent d'hydrogène, et donne naissance au composé suivant :

$C^4H^3Cl = C^4H^3Cl,H$ . . . . . { hydrure de méthylène monochloré, isomère du chlorhydrate de méthylène.

(MM. Will et Warrentrapp.)

Sous l'influence prolongée du chlore, il se produit une série de com-

posés identiques avec ceux qui se forment par l'action du chlore sur le chlorhydrate de méthylène, et que nous étudierons plus loin.

L'hydrure de méthylène monochloré est incolore, inodore, inflammable, d'une densité égale à 1,76. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il ne se liquéfie pas à — 17°.

Le même corps a été obtenu en chauffant une dissolution sirupeuse d'acide cacodylique dans l'acide chlorhydrique (M. Bunsen).

Quand on soumet à l'action de la chaleur une dissolution sirupeuse d'acide cacodylique dans l'acide bromhydrique, il se dégage un gaz incolore (*hydrure de méthylène monobromé*) présentant la même composition que le bromhydrate de méthylène C^2H^3Br, mais qui diffère de ce composé par toutes ses propriétés.

L'hydrure de méthylène monobromé a une odeur très faible. Sa densité est égale à 3,155. Il se convertit à — 17° en un liquide incolore et limpide. L'eau et l'éther le dissolvent à peine. Il est très soluble dans l'alcool. (M. Bunsen.)

ACTION DU CHLORE SUR L'ESPRIT DE BOIS.

Le chlore attaque vivement l'esprit de bois et produit des composés chlorés qui sont encore imparfaitement connus :

Lorsqu'on fait passer, à l'ombre, du chlore dans l'esprit de bois, ce liquide prend d'abord une teinte rose, dégage ensuite de l'acide chlorhydrique en se décolorant, et dépose un corps cristallisé en trémies auquel on a donné le nom de *chlorhydrate de mésitène*.

Le chlorhydrate de mésitène a pour formule $C^{10}H^{10}Cl^2O^2$. Il est fusible, volatil, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther ; l'acide sulfurique le dissout à froid en prenant une couleur rose. Si, après l'avoir dissous dans l'esprit de bois, on le traite par le chlore, il se transforme en un produit oléagineux et volatil dont l'action sur la peau peut être comparée à celle de l'acide fluorhydrique. Ce produit oléagineux forme avec l'eau un hydrate cristallin $C^6H^2Cl^4O^2,8HO$, qui, distillé sur l'acide phosphorique, perd son eau de cristallisation.

Le liquide huileux dans lequel se sont déposés les cristaux de chlorhydrate de mésitène, étant exposé à l'air, se prend bientôt en une masse cristalline d'une odeur insupportable.

Quand on continue à faire agir le chlore sur l'esprit de bois, sans retirer le chlorhydrate de mésitène ni le produit huileux qui le recouvre, la masse entière devient oléagineuse et présente alors la composition suivante : $C^6H^3Cl^3O^2$.

Ce dernier composé chloré a une saveur âcre et astringente. Son point d'ébullition est très élevé. Il ne distille pas sans altération. Les alcalis le dédoublent en acide formique et en un corps volatil qui présente de l'analogie avec le chloroforme (M. Kane). (M. Bouis.)

ACTION DES ACIDES SUR L'ESPRIT DE BOIS.

L'esprit de bois, semblable à l'alcool, peut, lorsqu'on le traite par les acides, donner naissance à quatre classes de composés différents :

1° Il forme d'abord l'*éther de l'esprit de bois* qui a pour formule C^2H^3O, et qu'on appelle souvent *éther méthylique*. Cet éther correspond à l'éther sulfurique C^4H^5O.

2° Les acides, en agissant sur l'esprit de bois, peuvent produire des *acides méthyliques* qui correspondent aux acides viniques ; l'un de ces acides, l'acide sulfométhylique, que nous prendrons pour exemple, a pour formule $C^2H^3O,(SO^3)^2,HO$, et correspond par conséquent à l'acide sulfovinique $C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.

3° Les hydracides forment, avec l'esprit de bois, une série d'éthers dans lesquels l'équivalent d'oxygène de l'éther méthylique est remplacé par 1 équivalent de métalloïde : ainsi l'éther chlorhydrique du méthylène qui a pour formule C^2H^3Cl et correspond à l'éther chlorhydrique de l'alcool C^4H^5Cl.

4° Enfin la quatrième classe comprend tous les éthers formés par la combinaison des oxacides et des acides organiques avec l'éther méthylique C^2H^3O. Ces éthers peuvent être représentés par la formule C^2H^3O,A, et correspondent aux éthers neutres de l'alcool qui ont pour composition C^4H^5O,A.

ÉTHER MÉTHYLIQUE. C^2H^3O.

C^2	150,00	52,17
H^3	37,50	13,04
O.	100,00	34,79
	287,50	100,00

Ce corps est nommé indifféremment *monohydrate de méthylène, oxyde de méthyle, éther méthylique, éther de l'esprit de bois.*

Propriétés.

L'éther méthylique est gazeux, incolore, d'une odeur agréable ; il est très inflammable et brûle avec une flamme éclairante ; il ne se liquéfie pas à la température de — 19° ; l'eau en dissout environ 37 fois son volume. Il est très soluble dans l'alcool et l'acide sulfurique concentré.

M. Regnault a démontré que cet éther peut se combiner directement ave l'acide sulfurique pour former l'éther de l'esprit de bois qui a pour formule C^2H^3O,SO^3. C'est le premier exemple bien constaté de la production d'un éther composé en unissant directement un acide à l'éther. La densité de vapeur de l'éther de l'esprit de bois est égale à 1,605 ; sa formule ne représente que 2 volumes. Nous rappellerons ici que l'éther présente la même condensation ; C^4H^5O correspond en effet à 2 volumes de vapeur. Il est à remarquer, en outre, que l'éther méthylique présente la même densité et la même composition que la vapeur alcoolique ; car C^2H^3O correspond à 2 volumes de vapeur d'éther méthylique, tandis que $C^4H^6O^2$ représente 4 volumes de vapeur d'alcool ; seulement la molécule de l'alcool est deux fois plus forte que l'éther méthylique.

L'éther méthylique se transforme sous l'influence du chlore en un premier corps très fluide qui répand à l'air des fumées acides, qui est volatil sans décomposition. Sa densité est égale à 1,315. Il entre en ébullition à 105° ; sa formule est C^2H^3ClO : on lui a donné le nom d'*éther méthylique monochloré*. Sa densité de vapeur est 4,047 ; sa molécule représente 2 volumes de vapeur, comme celle de l'éther méthylique.

Ce premier corps, soumis à l'action du chlore, se convertit en *éther méthylique bichloré* C^2HCl^2O.

La densité de l'éther méthylique bichloré, à 20°, est 1,606. Il bout à 30° ; sa densité de vapeur est 6,367 ; sa formule représente également 2 volumes.

On pourrait comparer l'éther méthylique bichloré à de l'acide formique anhydre C^2HO^3, dont 2 équivalents d'oxygène seraient remplacés par 2 équivalents de chlore.

Enfin, en soumettant l'éther méthylique bichloré à l'action d'un excès de chlore, et en faisant intervenir la radiation solaire, on enlève tout l'hydrogène, et l'on obtient l'*éther méthylique perchloré*, qui a pour formule C^2Cl^3O. Ce corps est liquide, très volatil. Sa densité est égale à 1,594. Il bout vers 100° ; sa densité de vapeur est 4,670. Il est à remarquer que la molécule de ce composé diffère de celle des corps précédents en ce que sa formule représente 4 volumes.

(M. Regnault.)

L'éther méthylique produit avec l'éther vinique une combinaison qui a pour formule C^2H^3O,C^4H^5O (M. Williamson).

Préparation.

On prépare l'éther méthylique en distillant un mélange formé de volumes égaux d'acide sulfurique et d'esprit de bois. On obtient ainsi un gaz qui est toujours mélangé d'acide carbonique et d'acide sulfureux ; on le purifie en le traitant par la potasse.

MÉTHYLE. C^2H^3.

C^2	150,00		80,00
H^3	37,50		20,00
	187,50		100,00

Le méthyle, que l'on considère en Allemagne comme le radical de l'éther méthylique, est un gaz incolore, inodore, inflammable, à peu près insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Sa densité est égale à 1,036. Il produit avec le chlore un composé qui a pour formule C^2H^3Cl. (M. Frankland.)

Pour obtenir le méthyle, on fait réagir du zinc sur du chlorhydrate de méthylène, chauffé à 150° dans un tube de verre scellé à la lampe. Il se forme de l'iodure de zinc, du zinc-méthyle et du méthyle : ce dernier s'échappe lorsqu'on brise une des extrémités du tube, et peut être recueilli dans des éprouvettes remplies de mercure.

Le méthyle s'obtient encore en décomposant, au moyen de la pile, une dissolution aqueuse d'acétate de potasse : un dégagement abondant d'hydrogène a lieu au pôle négatif, tandis que des bulles gazeuses, formées d'un mélange de méthyle et d'acide carbonique, apparaissent au pôle positif. En traitant ce mélange par une dissolution de potasse, qui dissout l'acide carbonique, on isole le méthyle à l'état de pureté. (M. Kolbe.)

DÉRIVÉS DU MÉTHYLE.

Le méthyle s'unit, dans certaines conditions, au zinc, à l'étain, à l'antimoine, au mercure, et donne des composés analogues aux combinaisons formées par l'éthyle dans les mêmes circonstances.

Le *zinc-méthyle* se retrouve mélangé avec l'iodure de zinc dans le tube où s'est produit le méthyle. On l'isole facilement en distillant le mélange dans un appareil rempli d'hydrogène.

Ce corps est liquide, transparent, vénéneux, d'une odeur nauséabonde. Il s'enflamme au contact de l'air et brûle en répandant des vapeurs blanches d'oxyde de zinc. Il décompose l'eau avec autant de facilité que le potassium : les produits de la décomposition consistent en hydrogène protocarboné et en oxyde de zinc hydraté :

$$\underbrace{C^2H^3Zn}_{\text{Zinc-méthyle.}} + 2HO = \underbrace{C^2H^4}_{\text{Hydrog. protocarboné.}} + \underbrace{ZnO,HO}_{\text{Oxyde de zinc hydraté.}}$$

(M. Frankland.)

L'éther iodhydrique de l'esprit de bois, traité par l'alliage d'antimoine et de potassium, donne le *stibméthyle* $C^6H^9Sb = 3(C^2H^3)Sb$, qui présente la plus grande analogie avec le stibéthyle.

Le stibméthyle est liquide, d'une odeur désagréable, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther.

Lorsqu'on l'expose à l'air, il répand des vapeurs blanches, s'échauffe peu à peu, finit par s'enflammer, et brûle en déposant de l'antimoine métallique. Il se combine directement avec le chlore, le brôme, l'iode, et forme avec les acides des sels bien définis.

L'action de l'éther iodhydrique de l'esprit de bois sur l'iodure de stibméthyle produit l'iodure d'un radical nouveau, le *stibméthylium* $4(C^2H^3)Sb$, dont la composition correspond à celle du tétréthylammonium $4(C^4H^5)Az$.

En traitant l'iodure de stibméthylium par la potasse hydratée ou mieux encore par l'oxyde d'argent humide, on obtient l'*oxyde de stibméthylium*, base organique puissante, qui forme avec les acides des sels cristallisables.

Voici la liste des principales combinaisons du stibméthylium :

Stibméthylium.	$C^8H^{12}Sb = 4(C^2H^3)Sb$.
Oxyde de stibméthylium.	$C^8H^{12}SbO$.
Chlorure de stibméthylium	$C^8H^{12}SbCl$.
Chloroplatinate de stibméthylium.	$C^8H^{12}SbCl,PtCl^2$.
Bromure de stibméthylium	$C^8C^{12}SbBr$.
Iodure de stibméthylium	$C^8H^{12}SbI$.
Sulfure de stibméthylium	$C^8H^{12}SbS$.
Azotate d'oxyde de stibméthylium.	$C^8H^{12}SbO,AzO^5$.
Sulfate d'oxyde de stibméthylium.	$C^8H^{12}SbO,SO^3,10HO$.
Bisulfate d'oxyde de stibméthylium.	$C^8H^{12}SbO,(SO^3)^2,HO$.

(M. Landolt.)

L'étain attaque l'iodhydrate de méthylène et donne naissance aux deux iodures dont voici les formules :

C^2H^3Sn,I	Iodure de stanméthyle.
$(C^2H^3Sn)^2,I$.	Iodure de bistanméthyle.

L'iodure de stanméthyle se présente sous l'aspect d'une masse cristalline, qui fond vers 220° et se solidifie de nouveau par le refroidissement.

Ce composé est soluble dans l'eau.

L'ammoniaque produit dans la dissolution d'iodure de stanméthyle un précipité blanc et amorphe d'*oxyde de stanméthyle*. L'oxyde de stanméthyle forme avec les acides des combinaisons cristallisables.

L'iodure de bistanméthyle est un liquide odorant, qui bout vers 200°. Lorsqu'on le traite par l'ammoniaque, il donne un oxyde de bistanméthyle qui produit avec les acides des sels cristallisables.

(MM. Cahours et Riche.)

Quand on expose à l'influence de la radiation solaire un tube conte-

nant du mercure et de l'iodhydrate de méthylène, il se forme un composé cristallin $C^2H^3Hg^2I$, qui a été nommé *iodure de mercurméthyle.*

Ce corps, traité par l'ammoniaque, donne l'*oxyde de mercurméthyle.*

L'hydrogène sulfuré convertit l'oxyde de mercurméthyle en *sulfure de mercurméthyle.*

L'azotate de mercurméthyle a pour formule $C^2H^3Hg^2O,AzO^5$. (M. Strecker.) (M. Frankland.)

ACIDE SULFOMÉTHYLIQUE. $C^2H^3O^7S^2,HO = C^2H^3O,(SO^3)^2,HO$.

C^2	150,00	10,71
H^3	37,50	2,67
O^7	700,00	50,00
S^2	400,00	28,00
HO	112,50	8,62
	1400,00	100,00

L'acide sulfométhylique est liquide, sirupeux, incolore; il peut cristalliser en aiguilles fines; il se décompose par l'ébullition en esprit de bois et en acide sulfurique; il forme, avec les bases, des sels solubles et cristallisables, qui sont représentés d'une manière générale par $MO,C^2HO^3(SO^3)^2$.

Pour préparer l'acide sulfométhylique, on porte à l'ébullition un mélange formé de parties égales d'acide sulfurique et d'esprit de bois; on sature la liqueur par du carbonate de baryte, et l'on fait cristalliser le sulfométhylate de baryte. Ce sel, traité par l'acide sulfurique, donne l'acide sulfométhylique.

ACIDE CARBOMÉTHYLIQUE. $C^4H^3O^5,HO = C^2H^3O,(CO^2)^2,HO$.

C^4	300,00	31,57
H^3	37,50	3,94
O^5	500,00	52,63
HO	112,50	11,86
	950,00	100,00

Cet acide n'a pas encore été isolé, mais on connaît le carbométhylate de baryte $BaO,C^2H^3O,(CO^2)^2$.

Pour obtenir ce sel, on fait passer un courant d'acide carbonique sec à travers une dissolution de baryte dans l'esprit de bois anhydre.

Le carbométhylate de baryte est cristallin, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'esprit de bois.

La dissolution de carbométhylate de baryte se décompose spontanément, dégage de l'acide carbonique, et dépose du carbonate de baryte. (MM. Dumas et Péligot.)

ACIDE TARTROMÉTHYLIQUE. $C^{10}H^7O^{11},HO = C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO$.

C^{10}	750,00		36,58
H^7	87,50		4,26
O^{11}	1100,00		53,65
HO	112,50		5,51
	2050,00		100,00

L'acide tartrométhylique forme des prismes blancs, d'une saveur acide, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'esprit de bois, et peu solubles dans l'éther.

Cet acide se décompose en esprit de bois et en acide tartrique, par un contact prolongé avec l'eau bouillante.

Pour l'obtenir, on dissout de l'acide tartrique dans de l'esprit de bois. La liqueur est évaporée à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse. On reprend le résidu par de l'eau et l'on concentre la dissolution au-dessous de 100°. Le liquide, redevenu sirupeux, est abandonné à lui-même; il ne tarde pas à déposer de beaux cristaux d'acide tartrométhylique.

Les tartrométhylates ont pour formule générale : $MO,C^2H^3O,C^8H^4O^{10}$.

L'eau bouillante dédouble les tartrométhylates en tartrates et en esprit de bois.

ACIDE PARATARTROMÉTHYLIQUE. $C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO$.

Cet acide forme des prismes rhomboïdaux solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution aqueuse d'acide paratartrométhylique se décompose par une ébullition prolongée, en esprit de bois et en acide paratartrique.

On obtient l'acide paratartrométhylique comme l'acide tartrométhylique.

Le paratartrométhylate de baryte a pour formule $BaO,C^2H^3O,C^8H^4O^{10}$, $4HO$.

ACIDE CITROBIMÉTHYLIQUE. $C^{16}H^{11}O^{13},3HO = (C^2H^3O)^2,C^{12}H^5O^{11},3HO$.

C^{16}	1200,00		40,33
H^{11}	137,50		4,62
O^{13}	1300,00		43,69
$(HO)^3$	337,50		11,36
	2975,00		100,00

Propriétés.

L'acide citrobiméthylique cristallise en prismes ; sa saveur est franche-

ment acide. L'eau le décompose lentement ; les alcalis l'altèrent avec rapidité. Il est soluble dans 30 parties d'eau à 15°, plus soluble à chaud.

Les citrobiméthylates de potasse, de soude, de baryte et de plomb sont très solubles et cristallisent difficilement. En mélangeant le citrobiméthylate de soude avec du sulfate de cuivre, on obtient du citrobiméthylate de cuivre, peu soluble et bien cristallisé.

Préparation.

On produit cet acide en mélangeant des parties égales d'acide citrique, d'esprit de bois et d'acide chlorhydrique ordinaire. Au bout de quelques heures, la liqueur se prend en une masse presque entièrement formée d'acide citrobiméthylique. Outre l'éther acide, il se forme toujours des quantités variables d'éther neutre. Pour purifier l'acide, on le neutralise par du carbonate de soude et l'on traite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique. L'acide citrobiméthylique se trouve alors isolé et se précipite en poudre cristalline. Une ou deux cristallisations dans l'eau suffisent pour le purifier. (M. DEMONDÉSIR.)

ACIDE MÉTHYLOXANTHIQUE. $C^4H^3OS^4,HO = C^2H^3O,(CS^2)^2,HO$.

C^4	300,00		22,22
H^3	37,50		2,77
O	100,00		7,47
^{4}	800,00		59,25
HO	112,50		8,29
	1350,00		100,00

L'acide méthyloxanthique n'a pas encore été isolé; mais on connaît le méthyloxanthate de potasse $KO,C^2H^3O,(CS^2)^2$.

Ce sel cristallise en fibres soyeuses. On l'obtient en faisant réagir du sulfure de carbone sur de la potasse dissoute dans de l'esprit de bois.

Nous donnerons ici la liste des principaux acides méthyliques :

Acide carbométhylique	$C^2H^3O,(CO^2)^2,HO$	(Dumas et Péligot).
Acide carbamométhylique	$C^2H^3O,C^2H^2AzH^2$	(Dumas et Péligot).
Acide oxamométhylique	$C^2H^3O,C^4H^2AzO^5$	(Wurtz).
Acide méthyloxanthique	$C^2H^3O,(CS^2)^2,HO$	(Dumas et Péligot).
Acide tartrométhylique	$C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO$	(Guérin Varry).
Acide paratartrométhylique	$C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO$	(Guérin Varry).
Acide citrométhylique	$C^2H^3O,(HO)^2,C^{12}H^5O^{11}$	Chodnew.
Acide citrobiméthylique	$(C^2H^3O)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$	Chodnew.
Acide sulfoxyphosphométhylique	C^2H^3O,PhS^2O^3,HO	(Cloëz).

ÉTHERS A HYDRACIDES.

CHLORHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3Cl.

C^2	150,00	23,78
H^3	37,50	5,94
Cl	443,20	70,28
	630,70	100,00

On nomme quelquefois cet éther *chlorure de méthyle*.

Propriétés.

Le chlorhydrate de méthylène est gazeux à la température ordinaire, d'une odeur éthérée, d'une saveur sucrée ; l'eau en dissout deux fois et demie son volume à 16°. Il brûle avec une belle flamme verte : les produits de sa combustion précipitent l'azotate d'argent. Sa densité de vapeur est 1,7378. Sa formule représente 4 volumes. Il ne se liquéfie pas à — 18°. Sous l'influence du chlore, cet éther se transforme d'abord en un premier corps, qui a pour formule $C^2H^2Cl^2$: c'est le *chlorhydrate de méthylène monochloré*. La densité de cet éther à 18° est égale à 1,344. Il bout à 30°,5 ; sa densité de vapeur est 3,012 ; sa formule représente 4 volumes de vapeur. (M. Regnault.)

Par l'action du chlore, le chlorhydrate de méthylène monochloré se convertit en *chlorhydrate de méthylène bichloré* C^2HCl^3. Ce composé n'est autre chose que le *chloroforme* qui se produit dans un grand nombre de circonstances, mais qui dérive très simplement par substitution de l'éther chlorhydrique de l'esprit de bois, dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

On obtient, comme produit final de la réaction du chlore sur le chlorhydrate de méthylène, un nouveau composé, le *chlorhydrate de méthylène perchloré*. Ce composé a pour formule C^2Cl^4. C'est donc un nouveau chlorure de carbone. On le débarrasse de l'excès de chlore qu'il contient en l'agitant avec du mercure. Il est liquide. Sa densité est égale à 1,799. Il bout à 78° ; sa densité de vapeur est 5,245 ; son équivalent représente 4 volumes.

Ce chlorure de carbone se décompose sous l'influence de la chaleur en deux chlorures de carbone qui ont pour formules CCl et CCl^3.

Préparation.

On prépare le chlorhydrate de méthylène en distillant du sulfate de méthylène avec du sel marin. Comme il est mélangé à de l'acide sulfureux, on peut le recueillir sur l'eau, qui n'en dissout que de petites quantités, et qui le débarrasse de l'acide sulfureux.

Action du phosphure de calcium sur le chlorhydrate de méthylène.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlorhydrate de méthylène sur du phosphore de calcium chauffé à 180°, on obtient plusieurs composés liquides et solides qui renferment du phosphore au nombre de leurs éléments, et qui peuvent être considérés comme des combinaisons de méthylène C^2H^2 avec les divers phosphures d'hydrogène :

Le phosphure solide Ph^2H s'unit à 1 éq. de méthylène, et donne le composé $C^2H^4Ph^2$.
Le phosphure liquide PhH^2 s'unit à 2 éq. de méthylène, et donne le composé C^4H^6Ph.
Le phosphure gazeux PhH^3 s'unit à 3 éq. de méthylène, et donne le composé C^6H^9Ph.

Le composé $C^2H^4Ph^2$ est solide, jaune, inodore, insoluble dans l'eau.

Le composé C^4H^6Ph est une véritable base organique phosphorée. Il est liquide, fétide, spontanément inflammable, incolore, insoluble dans l'eau ; il bout à 250°. Conservé dans un flacon mal bouché, il absorbe lentement l'oxygène et se transforme en une matière cristallisable acide.

Le même composé forme, avec la plupart des acides, des sels bien définis et cristallisables. Le chlorhydrate C^4H^6Ph,HCl cristallise et peut absorber directement un nouvel équivalent d'acide chlorhydrique en devenant liquide. Sous l'influence d'un excès considérable d'acide chlorhydrique, il se convertit en chlorhydrate du composé C^6H^9Ph qui est un nouvel alcali phosphoré et en un corps jaune qui a pour formule : Ph^2H,C^2H^2. (M. P. Thenard.)

BROMHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3Br.

C^2	150,00		12,63
H^3	37,50		3,15
Br	1000,00		84,22
	1187,50		100,00

L'éther bromhydrique de l'esprit de bois est incolore. Il bout à environ 13°, sous une pression de $0^m,759$. Il a une odeur pénétrante et un peu alliacée.

On l'obtient en faisant réagir le brôme sur l'esprit de bois en présence du phosphore.

M. J. Pierre conseille de mêler à une température de 5° ou 6°, 50 parties de brôme, 200 d'esprit de bois incolore du commerce et 7 de phosphore. La température s'élève spontanément, et bientôt le phosphore fond. On refroidit le mélange, on décante et l'on distille le liquide avec beaucoup de précautions.

IODHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3I.

C^2	150,00	8,45
H^3	37,50	2,11
I	1586,00	89,44
	1773,50	100,00

Cet éther est liquide, incolore. Sa densité est égale à 2,237. Il bout à 50°. Sa vapeur irrite vivement les yeux.

L'éther iodhydrique de l'esprit de bois, traité par un courant de chlore, donne de l'éther chlorhydrique de l'esprit de bois parfaitement pur (M. Pierre).

L'iodhydrate de méthylène, chauffé en présence du zinc dans un tube scellé à la lampe, donne du méthyle, du zinc méthyle et de l'iodure de zinc.

$$\underbrace{3(C^2H^3I)}_{\text{Éther iodhydrique de l'esprit de bois.}} + 4Zn = \underbrace{ZnC^2H^3}_{\text{Zinc-méthyle.}} + \underbrace{2C^2H^3}_{\text{Méthyle.}} + \underbrace{3ZnI}_{\text{Iodure de zinc.}}$$

(M. Frankland.)

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque, en réagissant à 150° sur l'iodhydrate de méthylène, produit de l'iodhydrate d'ammoniaque, de l'iodhydrate de méthyliaque, de l'iodhydrate de biméthyliaque, de l'iodhydrate de triméthyliaque et de l'iodure de tétraméthylammonium. (M. Hoffmann.)

On prépare l'iodhydrate de méthylène en distillant un mélange formé de 15 parties d'esprit de bois, 8 parties d'iode et 1 partie de phosphore.

SULFHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3S.

C^2	150,00	38,70
H^3	37,50	9,67
S	200,00	51,63
	387,50	100,00

Le sulfhydrate de méthylène se prépare en faisant passer du chlorhydrate de méthylène dans une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium. En chauffant ensuite la liqueur, on obtient à la distillation un liquide très fluide qui est l'éther sulfhydrique de l'esprit de bois. Sa densité est égale à 0,845. Il bout à 41° ; sa densité de vapeur est égale à 2,115 ; son équivalent ne représente que 2 volumes.

On a pu obtenir le mercaptan du méthylène en faisant passer du chlorhydrate de méthylène dans du sulfhydrate de sulfure de potassium

dissous dans l'alcool. Ce composé est représenté par C^2H^3S,HS. C'est un liquide incolore, d'une odeur fétide, qui bout à 21° et réagit sur les oxydes métalliques, comme le mercaptan de l'alcool. (M. Grégory.)

Le chlore attaque facilement le sulfhydrate de méthylène et donne une série de corps chlorés (M. Regnault).

Lorsqu'on remplace, dans la préparation du sulfhydrate de méthylène, le monosulfure de potassium par des polysulfures, on obtient le composé $C^2H^3S^2$. Il est liquide, incolore, d'une odeur d'oignon insupportable, d'une densité égale à 1,046. Il bout à 116° ; sa densité de vapeur est égale à 3,310 = 2 volumes.

En employant un persulfure en excès, on obtient finalement le corps $C^2H^3S^3$.

M. Cahours a découvert l'*éther hydrosulfocyanométhylique*, qui a pour formule $C^2H^3S^2Cy$. Cet éther est liquide, d'une odeur alliacée, et bout à 133°.

Par l'action de l'acide azotique sur le bisulfure de méthyle (Cahours) et sur l'éther sulfocyanhydrique de l'esprit de bois (Muspratt), on obtient un acide qui a pour formule $C^2H^3O,(SO^2)^2,HO$, et qu'on peut appeler *acide sulfométhylolique*.

L'acide sulfométhylolique est huileux. Il forme avec les bases des sels solubles dans l'eau et cristallisables.

M. Kolbe, en faisant réagir le chlore sur le sulfure de carbone en présence de l'eau, a obtenu un composé C^2Cl^4,SO^2, qui peut se métamorphoser en C^2Cl^3,HSO^2.

Ces corps, traités par la potasse caustique, donnent les deux acides :

Acide sulfométhylolique trichloré.	$C^2Cl^3O,(SO^2)^2,HO$.
Acide sulfométhylolique bichloré.	$C^2Cl^2HO,(SO^2)^2,HO$.

Si l'on fait réagir du zinc sur l'acide sulfométhylolique trichloré, il se transforme en acide sulfométhylolique bichloré. Par l'action du zinc sur l'acide sulfométhylolique bichloré, on obtient l'*acide sulfométhylolique monochloré* $C^2ClH^2O,(SO^2)^2,HO$.

Enfin, en traitant le sulfométhylolate de potasse trichloré, par l'amalgame de potassium, on obtient l'*acide sulfométhylolique* identique avec celui qui résulte de l'action de l'acide azotique sur le bisulfure de méthyle, sur l'éther cyanhydrique de l'esprit de bois et sur le mercaptan méthylique (M. Kolbe).

FLUORHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3Fl.

C^2	150,00	35,46
H^3	37,50	8,86
Fl.	235,43	55,68
	422,93	100,00

On obtient cet éther en distillant du sulfate de méthylène avec du fluorure de potassium. L'éther fluorhydrique de l'esprit de bois, ou fluorhydrate de méthylène, est gazeux à la température ordinaire. Sa densité est égale à 1,086. Il est incolore et inflammable; il brûle avec une flamme bleue; l'eau en dissout une fois et demie son volume.

CYANHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. $C^4H^3Az = C^2H^3Cy$.

C^4	300,00	58,53
H^3	37,50	7,31
Az	175,00	34,16
	512,50	100,00

Le cyanhydrate de méthylène est huileux. Il bout à 77°; la densité de sa vapeur est égale à 1,45.

Cet éther s'obtient : 1° en faisant réagir le cyanure de potassium sec sur le sulfate de méthylène pur ; 2° en mettant l'acétate d'ammoniaque ou l'acétamide en contact avec l'acide phosphorique anhydre.

Par l'action d'une solution bouillante de potasse, le cyanhydrate de méthylène régénère l'acide acétique: $C^4H^3Az + KO + 4HO = KO,C^4H^3O^3 + HO + AzH^3$. (MM. Dumas, Malaguti et Leblanc.)

ÉTHERS A OXACIDES.

AZOTATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3O^6Az = C^2H^3O,AzO^5$.

C^2	150,00	15,58
H^3	37,50	3,89
O^6	600,00	62,33
Az	175,00	18,20
	962,50	100,00

L'azotate de méthylène est liquide, d'une odeur éthérée. Sa densité est égale à 1,182. Il bout à 66°; sa vapeur, chauffée à 120°, détone violemment.

On l'obtient en mélangeant dans une cornue 1 partie d'azotate de potasse, 2 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'esprit de bois ; il se fait aussitôt une élévation de température qui détermine la distillation de l'azotate de méthylène.

SULFATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3O^4S = C^2H^3O,SO^3$.

C^2	150,00		19,04
H^3	37,50		4,76
O^4	400,00		50,79
S	200,00		25,41
	787,50		100,00

Propriétés.

Cet éther est liquide, incolore ; son odeur est alliacée. Sa densité à 22° est égale à 1,324. Il bout à 188° ; sa densité de vapeur est égale à 4,3634. Il est formé de volumes égaux d'acide sulfurique et d'éther méthylique condensés en un seul volume ; il se décompose sous l'influence de l'eau en acide sulfométhylique et en esprit de bois ; les alcalis le transforment en sulfométhylate. Le gaz ammoniac réagit sur cet éther et le convertit en une substance cristalline nommée *sulfaméthylane*. Cette substance paraît être l'éther de l'acide sulfamidique $S^2O^5AzH^2,HO$; sa formule serait donc $C^2H^2O,S^2O^5AzH^2$. (MM. Dumas et Péligot.)

Le sulfate de méthylène, chauffé avec les chlorures, les cyanures, les benzoates et les succinates, donne naissance aux éthers chlorhydrique, cyanhydrique, benzoïque, succinique, etc., de l'esprit de bois.

Préparation.

Le sulfate de méthylène s'obtient en combinant l'acide sulfurique anhydre avec l'éther méthylique. On le prépare ordinairement en distillant 1 partie d'esprit de bois avec 8 ou 10 parties d'acide sulfurique ; on obtient ainsi un liquide qu'on lave avec de l'eau pour le débarrasser de l'acide qu'il contient ; on le rectifie ensuite sur la chaux et sur du chlorure de calcium. (M. Regnault.)

BORATES DE MÉTHYLÈNE.

Lorsqu'on distille l'acide borique fondu et pulvérisé avec de l'esprit de bois anhydre, il se produit un éther borique qui a pour formule : $C^2H^3O,2BO^3$.

Cet éther présente l'aspect d'une masse vitreuse et molle, qui se laisse étirer en fils à la température ordinaire. Il est inflammable et brûle avec une belle flamme verte. Il se décompose au contact de l'eau en acide borique et en esprit de bois.

Le chlorure de bore réagit aussi sur l'esprit de bois, et donne un éther qui a la composition suivante : $3C^2H^3O,BO^3$.

Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur pénétrante. Sa densité est égale à 0,955. Il bout à 72°; la densité de sa vapeur est égale à 3,66. Il prend feu au contact des corps en ignition et brûle avec une flamme verte. L'eau le dédouble en acide borique et en esprit de bois. (MM. Ebelmen et Bouquet.) (EBELMEN.)

OXALATE DE MÉTHYLÈNE. $C^4H^3O^4 = C^2H^3O,C^2O^3$.

C^4	300,00	40,70
H^3	37,50	5,10
O^4	400,00	54,20
	737,00	100,00

Propriétés.

L'oxalate de méthylène est blanc et solide. Il cristallise en tables rhomboïdales. Cet éther entre en fusion à 51° et bout à 161°.

L'ammoniaque liquide transforme l'oxalate de méthylène en oxamide, et l'ammoniaque sèche donne naissance à de l'oxaméthylane, qui a pour formule $C^6H^5AzO^6$. On considérait autrefois l'oxaméthylane comme une combinaison d'oxamide et d'oxalate méthylique : $C^2O^2AzH^2,C^2H^3O,C^2O^3$. Mais cette substance paraît être plutôt l'éther méthylique de l'acide oxamique; sa formule devient donc : C^2H^3O,C^4O^5,AzH^2.

L'oxalate de méthylène, soumis à l'action du chlore, donne d'abord un éther chloré liquide qui a pour formule C^2HCl^2O,C^2O^3 (Malaguti). Sous l'influence directe de la lumière solaire, cet éther se convertit en un composé solide et cristallin qui a pour formule C^2Cl^3O,C^2O^3. Ce corps a été étudié particulièrement par M. Cahours, qui a décrit en outre les produits qu'il donne lorsqu'on le traite par l'alcool, l'esprit de bois et l'huile de pomme de terre.

L'action de l'alcool fournit de	l'éther chloroxycarbonique	C^4H^5O,C^2ClO^3.
	et de l'éther oxalique	C^4H^5O,C^2O^3.
L'action de l'esprit de bois fournit du	chloroxycarbonate de méthylène	C^2H^3O,C^2ClO^3.
	et de l'oxalate de méthylène	C^2H^3O,C^2O^3.
L'action de l'huile de pomme de terre fournit du	chloroxycarbonate d'amylène	$C^{10}H^{11}O,C^2ClO^3$.
	et de l'oxalate d'amylène	$C^{10}H^{11}O,C^2O^3$.

Il se dégage en même temps, pendant ces réactions, du gaz chloroxycarbonique.

Préparation.

On prépare l'oxalate de méthylène en distillant 2 parties d'acide sulfurique, 1 partie de bi-oxalate de potasse et 1 partie d'esprit de bois ; il passe à la distillation un corps blanc, solide, qui cristallise en tables rhomboïdales. Cet éther entre en fusion à 51° et bout à 161°.

ACÉTATE DE MÉTHYLÈNE. $C^6H^6O^4 = C^2H^3O,C^4H^3O^3$.

C^6	450,00	48,64
H^6	75,00	8,10
O^4	400,00	43,26
	925,00	100,00

Cet éther se produit en distillant un acétate avec de l'esprit de bois et de l'acide sulfurique. On le trouve en abondance dans les produits de la distillation du bois ; aussi accompagne-t-il souvent l'esprit de bois du commerce. Il est liquide, incolore ; son odeur est éthérée et agréable. Sa densité à 22° est égale à 0,919. Il bout à 58° ; sa densité de vapeur est égale à 2,563 ; sa formule représente 4 volumes de vapeur.

L'acétate de méthylène, soumis à la double influence du chlore et de la radiation solaire, perd 2 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

En épuisant l'action du chlore sur l'acétate de méthylène, on obtient le chloracétate de méthylène perchloré, qui a pour formule $C^6Cl^6O^4 = C^2Cl^3O,C^4Cl^3O^3$. Cet éther est identique avec l'éther formique perchloré de l'alcool $C^6Cl^6O^4 = C^4Cl^5O,C^2ClO^3$. On peut donc passer ainsi de la série méthylique à la série alcoolique. (M. Cloëz.)

FORMIATE DE MÉTHYLÈNE. $C^4H^4O^4 = C^2H^3O,C^2HO^3$.

C^4	300,00	40,00
H^4	50,00	6,66
O^4	400,00	53,34
	750,00	100,00

Le formiate de méthylène est liquide, incolore, d'une odeur agréable et moins dense que l'eau. Il entre en ébullition vers 38° ; la densité de sa vapeur est égale à 2,084.

Le chlore attaque le formiate de méthylène, sous l'influence de la radiation solaire, et produit un composé $C^4Cl^4O^4$, qui a reçu le nom de *formiate de méthylène perchloré*. (M. Cahours.)

La potasse convertit le formiate de méthylène en esprit de bois et en formiate de potasse.

On prépare le formiate de méthylène en distillant, au bain-marie, un mélange de formiate de soude et de sulfate de méthylène.

(MM. Dumas et Péligot.)

TARTRATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{12}H^{10}O^{12} = (C^2H^3O)^2,C^8H^4O^{10}$.

C^{12}	900,00	40,44
H^{10}	125,00	5,61
O^{12}	1200,00	53,95
	2225,00	100,00

Cet éther se prépare comme l'éther tartrique.

CITRATE NEUTRE DE MÉTHYLÈNE. $C^{18}H^{14}O^{14} = (C^2H^3O)^3,C^{12}H^5O^{11}$.

C^{18}	1350,00	46,15
H^{14}	175,00	5,98
O^{14}	1400,00	47,87
	2925,00	100,00

Le citrate neutre de méthylène cristallise en prismes réunis en groupes rayonnés; il fond vers 75° et se décompose par la distillation. Il est sans odeur ; sa saveur est fraîche d'abord, puis amère. Cet éther est assez stable ; l'eau le décompose très lentement, même à chaud. Les alcalis le dédoublent promptement en acide citrique et esprit de bois. Il est soluble dans 20 parties d'eau à 15°, en toutes proportions au delà de 75°, assez soluble dans l'alcool et l'esprit de bois. On l'obtient en saturant de gaz chlorhydrique une dissolution d'acide citrique dans de l'esprit de bois, et distillant le mélange. Les premiers produits de la distillation doivent être rejetés; le liquide qui passe ensuite donne, par une évaporation lente, du citrate de méthylène cristallisé.

Le citrate neutre de méthylène se prépare aussi en faisant dissoudre 1 partie d'acide citrique ordinaire dans 2 parties d'esprit de bois, et en saturant la dissolution de gaz chlorhydrique. L'éther cristallise presque aussitôt en grande abondance. Une ou deux cristallisations dans l'eau suffisent pour le purifier complétement. (M. Saint-Evre.)

MUCATE DE MÉTHYLÈNE. $(C^2H^3O)^2,C^{12}H^8O^{14}$.

Cet éther forme des prismes à six pans, aplatis, qui s'altèrent à 163°, se dissolvent dans l'eau et l'éther.

On le prépare comme l'éther mucique. (M. Malaguti.)

CYANURATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{12}H^9O^6Az^3 = (C^2H^3O)^3,C^6Az^3O^3$.

L'éther cyanurique de l'esprit de bois se forme par la distillation du cyanurate de potasse avec le sulfométhylate de potasse. Il est solide, incolore ; il se dépose de sa solution alcoolique sous forme de petits cristaux prismatiques ; il fond à 140°, se volatilise à 295°. Sa densité de vapeur est égale à 5,98.

CYANATE DE MÉTHYLÈNE. $C^4H^3O^2Az = C^2H^3O,C^2AzO$.

C^4	300,00	42,10
H^3	37,50	5,26
O^2	200,00	28,07
Az	175,00	24,57
	712,50	100,00

Cet éther est liquide, très volatil ; il se combine avec l'ammoniaque pour former l'*éther cyanique ammoniacal de l'esprit de bois* ou *urée acétique* $C^4H^6Az^2O^2$. Ce dernier corps, par l'action de l'eau, dégage de l'acide carbonique et forme la *cyaméthylane* $C^6H^8Az^2O^2$.

L'éther cyanique de l'esprit de bois se décompose par l'action de la potasse et forme du carbonate de potasse et de la *méthyliaque* C^2H^5Az :

$$C^2AzO,C^2H^3O + 2KO + 2HO = 2(KO,CO^2) + C^2H^5Az.$$

L'urée acétique et le cyanurate de méthylène donnent aussi de la méthyliaque par l'action de la potasse.

On obtient le cyanate de méthylène en distillant du cyanate de potasse avec un sulfométhylate alcalin.

ALLOPHANATE DE MÉTHYLÈNE.

L'éther allophanique de l'esprit de bois présente l'aspect d'aiguilles incolores et brillantes, qui sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

On obtient cet éther en faisant passer des vapeurs d'acide cyanique dans l'esprit de bois.

SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE.

En examinant une huile essentielle que l'on vend dans le commerce sous le nom d'*huile de Gaultheria procumbens*, M. Cahours a reconnu que cette huile a la composition de l'éther salicylique de l'esprit de bois ; il vit alors que cette huile présente tous les caractères d'un éther ; que dans sa distillation avec un excès de potasse, elle peut régénérer de l'esprit

de bois et donner naissance à du salicylate alcalin ; il eut enfin l'heureuse idée de reproduire artificiellement l'huile du *Gaultheria procumbens* en préparant l'éther salicylique du méthylène.

Le salicylate de méthylène est liquide, incolore, d'une odeur agréable ; sa densité prise à 10° est égale à 1,10. Il bout à 222° ; la densité de sa vapeur est égale à 5,42. Il est peu soluble dans l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

On doit, en outre, à M. Cahours une observation très intéressante sur les propriétés de certains éthers composés. Ce chimiste a reconnu que ces éthers peuvent se combiner avec les bases et présenter les propriétés des acides : le salicylate de méthylène et l'éther salicylique sont dans ce cas.

Nous donnerons, en terminant l'histoire de l'esprit de bois, les formules des composés méthyliques qui font ressortir l'analogie de l'esprit de bois avec l'alcool.

Éther méthylique	C^2H^3O.
Éther méthylique monochloré	C^2H^2ClO.
Éther méthylique bichloré	C^2HCl^2O.
Éther méthylique trichloré	C^2Cl^3O.
Bromhydrate de méthylène	C^2H^3Br.
Chlorhydrate de méthylène	C^2H^3Cl.
Chlorhydrate de méthylène monochloré	$C^2H^2Cl^2$.
Chlorhydrate de méthylène perchloré	C^2Cl^4.
Cyanhydrate de méthylène	C^2H^3Cy.
Fluorhydrate de méthylène	C^2H^3Fl.
Iodhydrate de méthylène	C^2H^3I.
Sélénhydrate de méthylène	C^2H^3Se.
Sulfhydrate de méthylène	C^2H^3S.
Sulfhydrate de méthylène perchloré	C^2Cl^3S.
Mercaptan méthylique	C^2H^3S,HS.
Bisulfure méthylique	$C^2H^3S^2$.
Trisulfure méthylique	$C^2H^3S^3$.
Sulfocyanhydrate de méthylène	$C^2H^3CyS^2$.
Éther sulfocarbométhylique	C^2H^3O,CS^2.
Sulfocarbonate de sulfure méthylique	C^2H^3S,CS^2.
Protoborate méthylique	$(C^2H^3O)^3,BO^3$.
Borate méthylique	$C^2H^3O,2BO^3$.
Chloroxycarbonate méthylique	C^2H^4O,C^2O^3Cl.
Azotite méthylique	C^2H^3O,AzO^3.
Azotate méthylique	C^2H^3O,AzO^5.
Sulfate méthylique	C^2H^3O,SO^3.
Acétate méthylique	$C^2H^3O,C^4H^3O^3$.
Acétate méthylique bichloré	$C^2HCl^2O,C^4H^3O^3$.

Trichloracétate méthylique	$C^2H^3O,C^4Cl^3O^3$.
Trichloracétate méthylique perchloré	$C^2Cl^3O,C^4Cl^2O^3$.
Anisate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^7O^5$.
Chloranisate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^6ClO^5$.
Bromanisate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^6BrO^5$.
Nitranisate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^6(AzO^4)O^5$.
Benzoate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^5O^3$.
Butyrate méthylique	$C^2H^3O,C^8H^7O^3$.
Caproate méthylique	$C^2H^3O,C^{12}H^{11}O^3$.
Caprylate méthylique	$C^2H^3O,C^{16}H^{15}O^3$.
Cinnamate méthylique	$C^2H^3O,C^{18}H^7O^3$.
Citrate triméthylique	$(C^2H^3O)^3,C^{12}H^5O^{11}$.
Cyanate méthylique	C^2H^3O,C^2AzO.
Cyanurate méthylique	$(C^2H^3O)^3,C^6Az^3O^3$.
Élaïdate méthylique	$C^2H^3O,C^{36}H^{33}O^3$.
Formiate méthylique	C^2H^3O,C^2HO^3.
Formiate méthylique bichloré	C^2HCl^2O,C^2HO^3.
Formiate méthylique perchloré	C^2Cl^3O,C^2ClO^3.
Margarate méthylique	$C^2H^3O,C^{34}H^{33}O^3$.
Moringate méthylique	$C^2H^3O,C^{30}H^{27}O^3$.
Mucate méthylique	$(C^2H^3O)^2,C^{12}H^8O^{14}$.
Oléate méthylique	$C^2H^3O,C^{36}H^{33}O^3$.
Oxalate méthylique	C^2H^3O,C^2O^3.
Oxalate méthylique bichloré	C^2HCl^2O,C^2O^3.
Oxalate méthylique perchloré	C^2Cl^3O,C^2O^3.
Phénate méthylique (anisol)	$C^2H^3O,C^{12}H^5O$.
Phénate méthylique bichloré	$C^2H^3O,C^{12}H^3Cl^2O$.
Phénate méthylique bromé	$C^2H^3O,C^{12}H^4BrO$.
Phénate méthylique bibromé	$C^2H^3O,C^{12}H^3Br^2O$.
Phénate méthylique nitré	$C^2H^3O,C^{12}H^4(AzO^4)O$.
Phénate méthylique binitré	$C^2H^3O,C^{12}H^3(AzO^4)^2O$.
Phénate méthylique trinitré	$C^2H^3O,C^{12}H^3(AzO^4)^3O$.
Salicylate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^5O^5$.
Salicylate méthylique monobromé	$C^2H^3O,C^{14}H^4BrO^5$.
Salicylate méthylique bibromé	$C^2H^3O,C^{14}H^3Br^2O^5$.
Salicylate méthylique monochloré	$C^2H^3O,C^{14}H^4ClO^5$.
Salicylate méthylique bichloré	$C^2H^3O,C^{14}H^3Cl^2O^5$.
Salicylate méthylique nitré	$C^2H^3O,C^{14}H^4(AzO^4)O$.
Salicylate méthylique binitré	$C^2H^3O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5$.
Salicylate méthylique trinitré	$C^2H^3O,C^{14}H^2(AzO^4)^3O^5$.
Subérate méthylique	$C^2H^3O,C^8H^6O^3$.
Nitrotoluate méthylique	$C^2H^3O,C^{16}H^6(AzO^4)O^3$.

CHLOROFORME. C^2HCl^3.

C^2	150,00	10,05
H	12,50	0,83
Cl^3	1329,60	89,12
	1492,10	100,00

Historique.

Le chloroforme a été découvert presque en même temps par MM. Soubeiran et Liebig.

Les propriétés et la composition du chloroforme ont été principalement déterminées par M. Dumas.

Propriétés.

Le chloroforme est liquide, incolore, d'une odeur éthérée très agréable, d'une saveur sucrée. Sa densité à 18° est égale à 1,48. Il bout à 60°,8 ; sa densité de vapeur est 4,2. Il brûle avec une flamme verte. Lorsqu'on le fait passer à travers un tube incandescent, il se décompose en donnant du charbon, de l'acide chlorhydrique et un corps cristallisé en longues aiguilles blanches. Il est insoluble dans l'eau, très soluble au contraire dans l'alcool ; le potassium et l'acide sulfurique n'exercent sur lui aucune action.

Le chlore le transforme, sous l'influence des rayons solaires, en chlorure de carbone.

L'hydrogène sulfuré donne avec le chloroforme une combinaison cristalline C^2HCl^3,HS extrêmement altérable, et d'une odeur alliacée fort désagréable.

Les alcalis convertissent facilement le chloroforme en formiates et en chlorures. Cette réaction est caractéristique.

Le chloroforme est un anesthésique puissant ; il remplace avantageusement l'éther dans les opérations chirurgicales.

Préparation.

Le chloroforme se produit dans un grand nombre de circonstances : 1° dans l'action du chlore sur l'hydrogène protocarboné, ou sur le chlorhydrate de méthylène ; 2° dans la réaction des alcalis hydratés sur l'acide trichloracétique ou les trichloracétates $C^4Cl^3O^3,HO = C^2HCl^3 + 2CO^2$; 3° par la réaction des alcalis sur le chloral :

$$\underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}} + 2HO = \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}}$$

4° dans l'action des hypochlorites sur l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, etc.; 5° par l'action du chlore sur diverses matières organiques.

Le chloroforme est devenu dans ces derniers temps un produit industriel important. Nous reproduisons ici textuellement le procédé qui a été indiqué par MM. Larocque et Huraut pour préparer ce corps avec économie.

On prend 35 à 40 litres d'eau que l'on place dans le bain-marie d'un alambic. On porte cette eau à la température de 40° environ, puis on y délaie d'abord 5 kilogrammes de chaux vive, préalablement délitée, et 10 kilogrammes de chlorure de chaux du commerce; on y verse ensuite 1 litre 1/2 d'alcool à 85°. Lorsque le mélange est fait, on porte le plus promptement possible à l'ébullition l'eau de la cucurbite. Au bout de quelques minutes, le chapiteau s'échauffe, et lorsque la chaleur a atteint l'extrémité du col, on ralentit le feu; bientôt la distillation marche rapidement et se continue d'elle-même jusqu'à la fin de l'opération. On sépare alors le chloroforme par les moyens ordinaires; seulement, comme le recommande M. Soubeiran, au lieu de rejeter les liqueurs qui surnagent le chloroforme, on les conserve pour une opération subséquente que l'on pratique immédiatement. Pour cela, on introduit de nouveau dans le bain-marie, sans rien enlever de ce qui s'y trouve, 10 litres d'eau, puis lorsque la température du liquide est redescendue à 40° environ, on y ajoute 5 kilogrammes de chaux et 10 kilogrammes de chlorure de chaux. Le tout étant mélangé avec soin, on verse la liqueur dont on a séparé le chloroforme, additionnée d'un litre seulement d'alcool; on agite et l'on termine l'opération de la manière indiquée ci-dessus. Avec un alambic d'une capacité suffisante, on peut recommencer une troisième, une quatrième distillation, en employant les mêmes doses de substances et en opérant comme il est dit pour la deuxième opération. Le chloroforme obtenu est purifié par des lavages avec de petites quantités d'eau; on le distille ensuite, après l'avoir agité à plusieurs reprises différentes avec du chlorure de calcium fondu. A la rigueur, on peut se dispenser de l'emploi du chlorure de calcium en distillant au bain-marie le chloroforme bien lavé.

En pratiquant ainsi quatre opérations successives, on obtient généralement avec 4 litres 1/2 ou 3 kilogrammes 825 grammes d'alcool à 85°:

De la 1re distillation.	550	grammes de chloroforme.
2e distillation.	640	
3e distillation.	700	
4e distillation.	730	
	2620	grammes.

BROMOFORME. C^2HBr^3.

Ce composé correspond, comme on le voit, au chloroforme. On l'obtient : 1° en décomposant le bromal par les alcalis ; 2° en soumettant l'hydrogène protocarboné à l'action du brôme ; 3° en distillant un mélange d'alcool et d'oxybromure de calcium ; 4° en faisant agir le brôme sur les citrates de potasse et de soude.

Le bromoforme est liquide. Sa densité est égale à 2,10 : il est donc plus lourd que l'acide sulfurique. Les alcalis le convertissent en formiate et en bromure alcalin.

IODOFORME. C^2HI^3.

L'iodoforme a été obtenu par Serullas en faisant agir du potassium ou de la potasse sur une dissolution alcoolique d'iode.

L'iodoforme est solide, jaune ; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ; il se volatilise à 100° et se décompose vers 120°. Il se convertit en formiate sous l'influence d'un excès de potasse. Le chlore le convertit en chloroforme.

L'iodoforme, distillé avec du perchlorure de phosphore, donne un composé représenté par la formule C^2HICl^2 (M. Bouchardat).

Chauffé avec 3 parties de bisulfure de mercure, l'iodoforme donne naissance à un corps qui a pour formule C^2HS^3 (M. Bouchardat).

Soumis à l'action d'un courant de cyanogène, l'iodoforme produit un nouveau corps $C^6HI^3Az^2$.

ALCOOL AMYLIQUE.

On trouve dans l'eau-de-vie de marc, ou dans les résidus des distilleries d'eau-de-vie de fécule, un liquide connu sous le nom d'*huile de pomme de terre*, et qui présente toutes les propriétés chimiques d'un alcool. La véritable nature de l'huile de pomme de terre a été constatée par M. Cahours, qui a donné à ce composé le nom d'*alcool amylique*.

Dans ces derniers temps, M. Balard a complété la série des composés amyliques en découvrant un grand nombre d'éthers nouveaux. On peut dire aujourd'hui que la série amylique est presque aussi complète que celle de l'alcool ou de l'esprit de bois. Nous donnons, dans le tableau suivant, les formules des principaux composés amyliques qui ont été obtenus à l'état de pureté :

		Volumes de vapeur.
Huile de pomme de terre, alcool amylique. .	$C^{10}H^{12}O^2$.	4
Aldéhyde amylique	$C^{10}H^{10}O^2$.	4
Acide amylique ou valérianique.	$C^{10}H^9O^3,HO$.	4
Amylène	$C^{10}H^{10}$.	4
Paramylène.	$C^{20}H^{20}$.	
Métamylène	$C^{40}H^{40}$.	4
Éther amylique	$C^{10}H^{11}O$.	2
Chlorhydrate amylique	$C^{10}H^{11}Cl$.	4
Bromhydrate amylique	$C^{10}H^{11}Br$.	4
Iodhydrate amylique.	$C^{10}H^{11}I$.	4
Cyanhydrate amylique.	$C^{10}H^{11}Cy$.	4
Sulfhydrate amylique	$C^{10}H^{11}S$.	2
Éther amylacétique	$C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$.	4
Éther amyloxalique	$C^{10}H^{11}O,C^2O^3$.	2
Éther amylazotique	$C^{10}H^{11}O,AzO^5$.	
Éther amylazoteux.	$C^{10}H^{11}O,AzO^3$.	
Éthers amyloboriques.	$C^{10}H^{11}O,BO^6$. / $(C^{10}H^{11}O)^3,BO^3$.	
Éther amylosilicique.	$(C^{10}H^{11}O)^3,SiO^3$.	
Éther amyloxamique	$C^{10}H^{11}O,C^4O^5AzH^2$.	
Éther amylovalérianique.	$C^{10}H^{11}O,C^{10}H^9O^3$.	
Éther benzamylique.	$C^{10}H^{11}O,C^{14}H^5O^3$.	
Mercaptan amylique.	$C^{10}H^{11}S,HS$.	
Amyloxanthate de potasse.	$KO,C^{10}H^{11}O,(CS^2)^2$.	
Oxalamylate de chaux.	$CaO,C^{10}H^{11}O,(C^2O^3)^2$.	
Sulfamylate de potasse.	$KO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2$.	
Éther amylophosphoreux	$(C^{10}H^{11}O)^2,PhHO^4$.	
Acide amylophosphoreux	$C^{10}H^{11}O,PhHO^4,HO$.	

Après avoir constaté l'analogie qui existe entre les composés alcooliques t amyliques, nous nous contenterons d'examiner les principales combiaisons amyliques.

ALCOOL AMYLIQUE. $C^{10}H^{12}O^2$.

C^{10}	750,00	68,18
H^{12}	150,00	13,63
O^2.	200,00	18,19
	1100,00	100,00

Propriétés.

L'huile essentielle de pomme de terre, ou *alcool amylique*, est liquide, ıcolore, très fluide ; son odeur est nauséabonde et caractéristique, sa ıveur âcre. Ce corps est inflammable et bout à 132°. Sa densité est gale à 0,812 ; sa densité de vapeur est égale à 3,147. Sa formule corespond à 4 volumes.

L'alcool amylique se solidifie à — 20°. Il tache le papier ; il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Si l'on appelle *amylène* un hydrogène carboné qui a pour formule $C^{10}H^{10}$, ou *amyle* un radical représenté par $C^{10}H^{11}$, l'huile de pomme de terre peut être considérée comme un bihydrate d'amylène $C^{10}H^{10},H^2O^2$, ou comme un hydrate d'oxyde d'amyle $C^{10}H^{11}O,HO$.

L'alcool amylique dissout le soufre, le phosphore et l'iode. Sous les influences oxydantes, l'alcool amylique se transforme en acide valérianique :

$$C^{10}H^{12}O^2 + O^4 = C^{10}H^9O^3,HO + 2HO.$$

Cette transformation s'opère : 1° par l'action prolongée de l'air atmosphérique; 2° par l'action de l'oxygène et du noir de platine ; 3° sous l'influence des acides azotique et chlorique, de l'hydrate de potasse, etc.

Le bichlorure d'étain se combine avec l'alcool amylique et forme un composé cristallin qui se détruit sous l'influence de l'eau.

Le chlore agit vivement sur l'alcool amylique et donne naissance à un corps chloré $C^{20}H^{17}Cl^3O^4$, nommé *chloramylal* (M. Cahours).

Le protochlorure de phosphore s'échauffe beaucoup au contact de l'alcool amylique, et produit du phosphite d'amylène.

Le potassium réagit sur l'alcool amylique et donne un composé (*amylate de potasse*, *alcool amylique potassé*) dont la formule est $KO,C^{10}H^{11}O$.

Préparation.

On obtient l'alcool amylique en distillant les eaux-de-vie de marc ou de fécule. Il passe dans le récipient une eau opaline qui abandonne, par le repos, une couche huileuse d'alcool amylique impur.

Pour purifier cet alcool, il faut le soumettre à une nouvelle distillation, mettre à part les produits qui se volatilisent entre 128° et 135°, et les distiller une dernière fois en recueillant seulement les parties dont le point d'ébullition est à 132°.

AMYLÈNE. $C^{10}H^{10}$. — PARAMYLÈNE. $C^{20}H^{20}$. — MÉTAMYLÈNE. $C^{40}H^{40}$.

Tous les corps qui sont avides d'eau, comme l'acide sulfurique, l'acide phosphorique anhydre, le chlorure de zinc, peuvent agir sur l'alcool amylique, lui enlever 2 équivalents d'eau et donner naissance à des carbures d'hydrogène liquides. De tous ces réactifs, celui qui produit les dédoublements les plus nets est le chlorure de zinc. Lorsqu'on distille de l'alcool amylique sur du chlorure de zinc, on obtient trois carbures d'hydrogène qui sont isomériques. Ces carbures présentent des points d'ébullition très différents ; il est donc facile d'opérer leur séparation.

Le premier, l'*amylène* $C^{10}H^{10}$, bout à 39°; il est liquide et incolore. Sa densité de vapeur est 2,45 et correspond à 4 volumes.

Le brôme attaque l'amylène et produit les composés dont voici les formules :

Bromure d'amylène.	$C^{10}H^{10}Br^2$.
Amylène bromé.	$C^{10}H^9Br$.
Bromure d'amylène bromé	$C^{10}H^9Br,Br^2$.
Amylène bibromé.	$C^{10}H^8Br^2$. (M. Cahours.)

Le second, le *paramylène* $C^{20}H^{20}$, bout à 160°; il est huileux; son odeur rappelle celle de l'essence de térébenthine. Sa densité de vapeur est 4,9 et correspond à 4 volumes.

Le troisième, le *métamylène* $C^{40}H^{40}$, bout à 300°. Sa densité de vapeur se rapproche du nombre 9,8. Son odeur est aromatique et agréable. (M. Balard.)

ÉTHER AMYLIQUE. $C^{10}H^{11}O$.

C^{10}	750,00	75,94
H^{11}	137,50	13,92
O	100,00	10,14
	987,50	100,00

L'éther amylique est liquide, son odeur est suave; il bout vers 112°. On le prépare en introduisant du chlorhydrate d'amylène $C^{10}H^{11}Cl$ et une dissolution concentrée de potasse dans un tube de verre qu'on expose à la température de 100° après l'avoir fermé à la lampe : il se forme du chlorure de potassium et de l'éther amylique qui surnage. (M. Balard.)

Le même éther se produit aussi lorsqu'on distille l'alcool amylique avec de l'acide sulfurique. (M. Gaultier de Claubry.)

AMYLE. $C^{10}H^{11}$.

C^{10}	750,00	84,50
H^{11}	137,50	15,50
	887,50	100,00

Ce corps est liquide, incolore, d'une odeur éthérée, d'une saveur astringente. Sa densité est égale à 0,770. Il bout vers 155°; la densité de sa vapeur est égale à 4,899.

L'amyle est insoluble dans l'eau; il se dissout en toute proportion dans l'alcool et l'éther. Sa vapeur est combustible et brûle avec une flamme fuligineuse.

On prépare l'amyle en faisant réagir à 150° du zinc amalgamé sur

l'iodhydrate d'amylène, ou bien en décomposant par l'électricité une dissolution de caproate de potasse.

(M. Frankland, MM. Brazier et Gossleth.)

DÉRIVÉS DE L'AMYLE.

Le *zinc-amyle* $C^{10}H^{11}Zn$ prend naissance dans la réaction du zinc sur l'éther iodhydrique de l'huile de pomme de terre.

Le zinc-amyle est un liquide incolore, fumant à l'air, qui se transforme au contact de l'eau, en oxyde de zinc et en *hydrure d'amyle* $C^{10}H^{12} = C^{10}H^{11},H$.

L'hydrure d'amyle est liquide, incolore, transparent, d'une odeur éthérée agréable. Sa densité, prise à 14°, est égale à 0,638. Il bout à 30° ; la densité de sa vapeur est égale à 2,499. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

La vapeur d'hydrure d'amyle est combustible et brûle avec une flamme très éclairante.

L'iodhydrate d'amylène est attaqué par l'étain ; les produits de cette réaction n'ont pas été étudiés. (MM. Cahours et Riche.)

En faisant réagir du mercure sur l'iodhydrate d'amylène, on obtient une combinaison analogue à l'*iodure de mercurméthyle*.

(M. Frankland.)

ALDÉHYDE AMYLIQUE. — VALÉRAL. — VALÉRONE. $C^{10}H^{10}O^2$.

C^{10}	750,00		69,76
H^{10}	125,00		11,62
O^2	200,00		18,62
	1075,00		100,00

Le valéral a été obtenu par M. Chancel en distillant le valérianate de baryte. Il est liquide, incolore ; il bout à 100°. Sa densité est égale à 0,820 ; sa densité de vapeur est égale à 2,93 et correspond à 4 volumes. Il a une saveur brûlante, son odeur est pénétrante ; il est insoluble dans l'eau, soluble au contraire en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles ; il est combustible. Les corps oxydants le transforment rapidement en acide valérianique. Cette oxydation se produit également sous l'influence de l'oxygène et de la mousse de platine.

ACIDE SULFAMYLIQUE. $C^{10}H^{11}O^7S^2,HO = C^{10}H^{11}O(SO^3)^2,HO$.

C^{10}	750,00	35,71
H^{11}	137,50	6,54
O^7	700,00	33,33
S^2	400,00	19,04
HO	112,50	5,38
	2100,00	100,00

Cet acide cristallise difficilement. Il se dédouble, sous l'influence prolongée de l'eau bouillante, en acide sulfurique et en alcool amylique.

On prépare l'acide sulfamylique en mélangeant des poids égaux d'acide sulfurique et d'alcool amylique; la liqueur est saturée ensuite par du carbonate de baryte : on la filtre; il reste en dissolution du sulfamylate de baryte. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide sulfamylique.

Les sulfamylates sont généralement cristallisables. Ils se dissolvent tous dans l'eau ; la plupart sont solubles dans l'alcool, et quelques-uns dans l'éther. Ils s'effleurissent légèrement à l'air, et perdent la totalité de leur eau de cristallisation quand on les expose dans le vide, ou bien lorsqu'on les chauffe dans une étuve à courant d'air.

Certains sulfamylates ne peuvent être soumis à cette dessiccation, sans subir un commencement de décomposition.

On obtient les sulfamylates :

1° En saturant directement l'acide sulfamylique par les oxydes ou les carbonates métalliques ;

2° En décomposant le sulfamylate de chaux par un carbonate ;

3° En faisant réagir un sulfate sur du sulfamylate de baryte.

Nous donnons ici les formules des principaux sulfamylates :

Sulfamylate de potasse	$KO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,HO$.
Sulfamylate de soude	$NaO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,3HO$.
Sulfamylate d'ammoniaque	$AzH^3,HO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2$.
Sulfamylate de baryte	$BaO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfamylate de strontiane	$SrO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfamylate de chaux	$CaO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfamylate de magnésie	$MgO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfamylate de manganèse	$MnO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfamylate de zinc	$ZnO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfamylate de nickel	$NiO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfamylate de plomb	$PbO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,HO$.
Sulfamylate de cuivre	$CuO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfamylate de mercure	$HgO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfamylate d'argent	$AgO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2$.

(M. Cahours.)

ACIDE AMYLOPHOSPHOREUX. $C^{10}H^{12}O^5Ph,HO = C^{10}H^{11}O,PhHO^4,HO$.

C^{10}	750,00	39,21
H^{12}	150,00	7,84
O^5	500,00	26,14
Ph	400,00	20,91
HO	112,50	5,90
	1912,50	100,00

Cet acide prend naissance lorsqu'on fait réagir, en présence de l'eau, du protochlorure de phosphore sur de l'alcool amylique :

$$\underbrace{2(C^{10}H^{12}O^2)}_{\text{Alcool amylique.}} + PhCl^3 + 2HO = \underbrace{C^{10}H^{11}O,PhHO^4,HO}_{\text{Acide amylophosphoreux.}} + \underbrace{C^{10}H^{11}Cl}_{\text{Chlorhydrate d'amylène.}} + 2HCl.$$

En saturant par une dissolution étendue de carbonate de soude le liquide huileux provenant de cette réaction, on obtient de l'amylophosphite de soude. Ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne l'acide amylophosphoreux.

L'acide amylophosphoreux est liquide, oléagineux, inodore et soluble dans l'eau.

La dissolution d'acide amylophosphoreux se décompose spontanément en acide phosphoreux et en alcool amylique.

Les amylophosphites sont à peine connus. (M. Wurtz.)

ACIDE BISULFOCARBAMYLIQUE, ACIDE XANTHAMYLIQUE.
$C^{12}H^{11}OS^4,HO = C^{10}H^{11}O,(CS^2)^2,HO$.

C^{12}	900,00	43,90
H^{11}	137,50	6,70
O	100,00	4,87
S^4	800,00	39,02
HO	112,50	5,51
	2050,00	100,00

Lorsqu'on fait réagir du sulfure de carbone sur de la potasse dissoute dans l'alcool amylique, il se produit du xanthamylate de potasse qui cristallise en lamelles brillantes, d'un jaune pâle. Ce sel, traité par l'acide chlorhydrique, donne l'acide xanthamylique.

L'acide xanthamylique est liquide, oléagineux, de couleur jaune. Il brûle avec une flamme lumineuse, et se décompose au contact de l'eau.

Le *xanthamylate de plomb* a pour formule : $PbO,C^{10}H^{11}O,(CS^2)^2$.

(M. de Koninck.)

ACIDE OXALAMYLIQUE. $C^{14}H^{11}O^{7},HO = C^{10}H^{11}O,(C^{2}O^{3})^{2},HO.$

C^{14}	1050,00	52,50
H^{11}	137,50	6,87
O^{7}	700,00	35,00
HO	112,50	5,63
	2000,00	100,00

L'acide oxalamylique est liquide, oléagineux, d'une odeur de punaise caractéristique. Il forme avec les bases des sels très peu stables. On l'obtient en chauffant de l'alcool amylique avec un excès d'acide oxalique cristallisé. Il se produit une liqueur huileuse qui, saturée à une douce chaleur par du carbonate de chaux, dépose de l'oxalate de chaux insoluble, et retient en dissolution de l'oxalamylate de chaux. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide oxalamylique.

Les oxalamylates se dédoublent, sous l'influence prolongée de l'eau bouillante, en oxalates et en alcool amylique.

L'*oxalamylate d'argent* $AgO,C^{10}H^{11}O,(C^{2}O^{3})^{2}$ présente l'aspect de lamelles anhydres, d'un éclat nacré, qui sont solubles dans l'eau. (M. Balard.)

ACIDE TARTRAMYLIQUE. $C^{18}H^{15}O^{11},HO = C^{10}H^{11}O,C^{8}H^{4}O^{10},HO.$

C^{18}	1350,00	49,09
H^{15}	187,50	6,81
O^{11}	1100,00	40,00
HO	112,50	4,10
	2750,00	100,00

L'acide tartramylique est amorphe, de couleur blanche, inodore, et d'une saveur amère. On l'obtient en traitant l'alcool amylique par l'acide tartrique.

Le tartramylate d'argent a pour formule : $AgO,C^{10}H^{11}O,C^{8}H^{4}O^{10}$.

(M. Balard.)

CHLORHYDRATE D'AMYLÈNE. $C^{10}H^{11}Cl.$

C^{10}	750,00	56,36
H^{11}	137,50	10,33
Cl	443,20	33,31
	1330,70	100,00

Cet éther est liquide, incolore : il bout à 102°. Son odeur est aromatique. Sa densité de vapeur est égale à 3,71 et correspond à 4 volumes. Soumis à l'influence du chlore, il donne naissance à un composé qui a pour formule $C^{10}H^{3}Cl^{9}$.

On obtient le chlorhydrate d'amylène en distillant des parties égales d'alcool amylique et de perchlorure de phosphore.

Le chlorhydrate d'amylène, chauffé en vase clos avec du monosulfure de potassium, donne naissance à du sulfhydrate d'amylène $C^{10}H^{11}S$. Cet éther est liquide : il bout à 216°. Son odeur est très désagréable et rappelle celle de l'oignon. Sa densité de vapeur est égale à 6,08 et correspond à 2 volumes (M. Balard).

Lorsqu'on met en vase clos le chlorhydrate d'amylène en contact avec du sulfhydrate de sulfure de potassium, on obtient le mercaptan amylique $C^{10}H^{11}S,HS$ qui est incolore, d'une odeur d'oignon très pénétrante, et qui bout à 117°. Ce corps réagit sur les oxydes, et principalement sur l'oxyde de mercure, à la manière du mercaptan de l'alcool (M. Krutzsch).

(M. Cahours.)

Le *bisulfure amylique* $C^{10}H^{11}S^2$ s'obtient par la distillation du sulfamylate de chaux avec le bisulfure de potassium très concentré. Ce corps est liquide, d'une couleur jaune ambrée, d'une odeur alliacée vive et pénétrante. Sa densité à 18° est égale à 0,918. Traité par l'acide azotique, il donne de l'*acide sulfo-amylolique* $C^{10}H^{11}O(SO^2)^2,HO$.

Le *sulfocyanhydrate d'amylène* se produit quand on distille des volumes égaux de sulfamylate de potasse et de sulfocyanure de potassium. Cet éther est liquide, incolore. Sa densité à 20° est égale à 0,905. L'acide azotique bouillant le transforme en acide sulfo-amylolique. (M. O. Henry fils.)

BROMHYDRATE D'AMYLÈNE. $C^{10}H^{11}Br$.

C^{10}	750,00	39,73
H^{11}	137,50	7,28
Br	1000,00	52,99
	1887,50	100,00

Le bromhydrate d'amylène est liquide, incolore, volatil, d'une odeur alliacée et piquante. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme verte. Il s'altère rapidement au contact d'une dissolution alcoolique de potasse. On l'obtient en faisant réagir de l'acide bromhydrique sur l'alcool amylique. (M. Cahours.)

IODHYDRATE D'AMYLÈNE. $C^{10}H^{11}I$.

C^{10}	750,00	30,31
H^{11}	137,50	5,55
I	1586,00	64,14
	2473,50	100,00

Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur éthérée, d'une saveur

astringente. Sa densité, prise à 11°,5, est égale à 1,511. Il bout à 146°; la densité de sa vapeur est égale à 6,675.

La vapeur d'iodhydrate d'amylène est inflammable et brûle avec une flamme pourpre.

Lorsqu'on fait réagir à la température de 180° du zinc métallique sur l'iodhydrate d'amylène, il se produit de l'amyle, de l'hydrure d'amyle, de l'amylène, du zinc-amyle et de l'iodure de zinc :

$$\underbrace{4(C^{10}H^{11}I)}_{\text{Iodhydrate d'amylène.}} + 5Zn = \underbrace{C^{10}H^{11}}_{\text{Amyle.}} + \underbrace{C^{10}H^{12}}_{\text{Hydrure d'amyle.}} + \underbrace{C^{10}H^{10}}_{\text{Amylène.}} + \underbrace{C^{10}H^{11}Zn}_{\text{Zinc-amyle.}} + \underbrace{4ZnI}_{\text{Iodure de zinc.}}$$

(M. FRANKLAND.)

L'étain attaque aussi l'iodhydrate d'amylène, mais seulement à la température de 240°.

L'iodhydrate d'amylène se forme quand on fait réagir, à une douce chaleur, 8 parties d'iode et 1 partie de phosphore sur 15 parties d'alcool amylique. En distillant ce mélange, l'iodhydrate d'amylène passe dans le récipient ; on le lave avec de l'eau, puis on le rectifie sur du chlorure de calcium fondu. (M. CAHOURS.)

CYANHYDRATE D'AMYLÈNE. $C^{12}H^{11}Az = C^{10}H^{11}Cy$.

C^{12}	900,00	74,22
H^{11}	137,50	11,34
Az	175,00	14,44
	1212,50	100,00

Cet éther a été obtenu par MM. Frankland et Kolbe en distillant le sulfamylate de potasse avec le cyanure de potassium. Le cyanhydrate d'amylène est une huile très fluide qui bout à 146°, dont la densité est égale à 0,8061 à 20°, et égale à 3,333 à l'état de vapeur.

Par l'action d'une solution bouillante de potasse, il donne du caproate de potasse et de l'ammoniaque.

AZOTATE D'AMYLÈNE. $C^{10}H^{11}O^{6}Az = C^{10}H^{11}O,AzO^{5}$.

C^{10}	750,00	45,11
H^{11}	137,50	8,26
O^{6}	600,00	36,09
Az	175,00	10,54
	1662,50	100,00

L'azotate d'amylène est huileux, incolore, d'une odeur désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité, prise

à 10°, est égale à 0,994. Il bout à 148° ; sa vapeur détone lorsqu'on la chauffe brusquement.

Cet éther se prépare en distillant avec soin un mélange formé de 30 grammes d'acide azotique concentré, 10 grammes d'acide azotique ordinaire, 10 grammes d'azotate d'urée et 40 grammes d'huile de pomme de terre. Le produit que l'on trouve dans le récipient, à la fin de l'opération, se compose de deux couches liquides distinctes. On agite ce produit avec de l'eau ; les deux couches se reforment au bout d'un certain temps. On décante la couche supérieure et on la soumet à la distillation. Les parties qui passent au-dessous de 148° sont mises à part, et rectifiées à plusieurs reprises. En recueillant seulement, dans une dernière distillation, le produit bouillant à 148°, on obtient l'azotate d'amylène pur.

(M. Rieckher.)

AZOTITE D'AMYLÈNE. $C^{10}H^{11}O^4Az = C^{10}H^{11}O,AzO^3$.

C^{10}	750,00		51,28
H^{11}	137,50		9,40
O^4	400,00		27,35
Az	175,00		11,97
	1462,50		100,00

Cet éther est liquide, d'un jaune pâle, d'une densité égale à 0,877. Il bout à 96° ; la densité de sa vapeur est égale à 4,03.

La potasse en fusion le convertit en valérate de potasse. On l'obtient : 1° en faisant arriver des vapeurs d'acide azoteux dans de l'alcool amylique; 2° en chauffant de l'huile de pomme de terre avec de l'acide azotique.

(M. Balard.)

ÉTHERS AMYLOBORIQUES ET AMYLOSILICIQUES.

MM. Ebelmen et Bouquet ont obtenu ces éthers en faisant réagir sur le chlorure de bore et le chlorure de silicium l'alcool amylique.

L'éther amyloborique, qui a pour formule $C^{10}H^{11}O,BO^3$, est solide ; il devient mou à 20°, et peut s'étirer en longs fils. On le produit en faisant agir directement l'acide borique sur l'alcool amylique.

Le second éther borique $(C^{10}H^{11}O)^3,BO^3$ se prépare au moyen du chlorure de bore. Il est liquide et huileux ; il bout vers 275°.

L'éther amylosilicique se prépare toujours avec le chlorure de silicium. Il est liquide, incolore ; il bout à 322°.

ÉTHER AMYLOCARBONIQUE. $C^{11}H^{11}O^3 = C^{10}H^{11}O,CO^2$.

C^{11}	825,00	65,34
H^{11}	137,50	10,89
O^3	300,00	23,77
	1262,50	100,00

L'éther amylocarbonique est liquide, incolore, d'une odeur agréable et plus léger que l'eau. Sa densité est égale à 0,914. Il bout à 125°. On l'obtient en chauffant l'éther amyloxalique avec du potassium.

(M. Meldock.)

ÉTHER AMYLOXALIQUE. $C^{12}H^{11}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^2O^3$.

C^{12}	900,00	62,60
H^{11}	137,50	9,56
O^4	400,00	27,84
	1437,50	100,00

Cet éther s'obtient en distillant un mélange d'alcool amylique et d'acide oxalique. Il est liquide ; son odeur est désagréable et rappelle celle de la punaise ; il bout vers 260°. Traité par de l'ammoniaque liquide, il donne de l'oxamide. Sous l'influence du gaz ammoniac, il produit de l'éther amyloxamique.

ÉTHER AMYLACÉTIQUE. $C^{14}H^{14}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$.

C^{14}	1050,00	64,61
H^{14}	175,00	10,76
O^4	400,00	24,63
	1625,00	100,00

L'éther amylacétique est liquide, incolore, d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Il bout à 125° ; la densité de sa vapeur est égale à 4,458. Le chlore l'attaque facilement et donne un produit liquide, incolore, d'une odeur agréable, qui a reçu le nom d'*éther amylacétique bichloré :* on représente ce composé par la formule suivante : $C^{10}H^9O,C^4H^3O^3,Cl^2$.

Pour obtenir l'éther amylacétique, on distille un mélange formé de 1 partie d'huile de pomme de terre, 2 parties d'acétate de potasse et 1 partie d'acide sulfurique concentré. Le produit distillé est lavé avec une eau alcaline, desséché sur du chlorure de calcium, et rectifié sur du protoxyde de plomb. (M. Cahours.)

ALLOPHANATE D'AMYLÈNE.

Cet éther se forme quand on fait passer des vapeurs cyaniques dans l'huile de pomme de terre. Il est blanc, cristallisable, gras au toucher, sans odeur ni saveur ; il est soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide (M. Schlieper).

L'allophanate d'amylène se sublime à 100° ; à une température plus élevée, il se décompose. La potasse le transforme en allophanate de potasse et en alcool amylique.

COMBINAISONS DE L'ÉTHER AMYLIQUE AVEC L'ÉTHER VINIQUE ET L'ÉTHER MÉTHYLIQUE.

Lorsqu'on fait réagir l'éther iodhydrique sur le composé $KO,C^{10}H^{11}O$, il se forme une combinaison d'éther amylique et d'éther vinique qui a pour formule :

$$C^{10}H^{11}O,C^4H^5O.$$

L'éther amylique produit avec l'éther méthylique un composé liquide dont voici la formule :

$$C^{10}H^{11}O,C^2H^3O.$$

Ce corps bout à 92°. La densité de sa vapeur est égale à 3,75°

(M. Williamson.)

ACIDE VALÉRIANIQUE ANHYDRE. $C^{10}H^9O^3$.

C^{10}	750,00		64,51
H^9	112,50		9,67
O^3	300,00		25,82
	1162,50		100,00

Cet acide est liquide, incolore, très mobile ; il possède une odeur de pomme très agréable. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,934. Il bout à 215° ; la densité de sa vapeur est égale à 6,23. Il se convertit lentement au contact de l'air en acide valérianique hydraté. L'eau, et surtout les alcalis, accélèrent cette transformation.

On obtient l'acide valérianique anhydre en faisant arriver goutte à goutte 1 partie d'oxychlorure de phosphore dans un ballon qui contient 6 parties de valérate de potasse bien sec et pulvérisé. Le mélange se transforme rapidement en une masse saline, imprégnée d'une substance huileuse, qui est l'acide valérianique anhydre. On traite cet acide par une dissolution étendue de carbonate de soude, puis on le dissout dans l'éther. La dissolution éthérée est agitée avec du chlorure de calcium fondu, et soumise ensuite à l'évaporation ; elle abandonne pour résidu de l'acide valérianique anhydre pur. (M. Chiozza.)

ACIDE VALÉRIANIQUE HYDRATÉ. $C^{10}H^9O^3,HO$.

C^{10}	750,00	58,82
H^9	112,50	8,83
O^3	300,00	23,52
(HO)	112,50	8,83
	1275,00	100,00

Cet acide est identique avec l'acide phocénique que M. Chevreul a découvert parmi les produits de la saponification des huiles de baleine et de marsouin. Il existe tout formé dans plusieurs plantes, et particulièrement dans la valériane et dans les baies du *Viburnum opulus*.

Propriétés.

L'acide valérianique est liquide, très fluide, incolore; son odeur est forte et rappelle celle de la valériane; sa saveur est âcre, piquante : il produit sur la langue une tache blanche. A 16°, sa densité est égale à 0,937. Il bout à 175°; il ne se solidifie pas à — 15°. Il est combustible et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse. Sa densité de vapeur est égale à 3,55; elle correspond à 4 volumes. L'acide valérianique est peu soluble dans l'eau avec laquelle il produit un hydrate qui a pour formule : $C^{10}H^9O^3,3HO$. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'influence du chlore, l'acide valérianique donne naissance à deux acides chlorés. (MM. Dumas et Stas.)

Le premier, qui se produit à la lumière diffuse, a été nommé *acide chlorovalérisique*. Il a pour formule $C^{10}H^6Cl^3O^3,HO$; il est demi-fluide et transparent. Il se décompose vers 130° ; il forme un hydrate qui a pour formule : $C^{10}H^6Cl^3O^3,3HO$.

Le second acide chloré, qui a été nommé *acide chlorovalérosique*, a pour formule : $C^{10}H^5Cl^4O^3,HO$. Il se produit quand on fait intervenir l'action directe du soleil; il présente une grande analogie avec le précédent, mais résiste cependant à la température de 150° sans se décomposer.

L'acide azotique fumant convertit l'acide valérianique en un acide nouveau, l'*acide nitrovalérianique*, qui a la formule suivante : $C^{10}H^9(AzO^4)O^4$. (M. Dessaignes.)

L'acide valérianique peut se combiner avec l'alcool amylique et former un composé qui a pour formule : $C^{10}H^{11}O,C^{10}H^9O^3$. Ce corps, que l'on peut considérer comme du *valérianate d'amylène*, s'obtient en versant de l'alcool amylique dans un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

L'alcool et l'esprit de bois, distillés en présence d'un mélange d'acide

sulfurique et de valérianate de potasse, fournissent les deux éthers suivants :

$C^4H^5O,C^{10}H^9O^3$ . . . . . Éther valérianique.
$C^2H^3O,C^{10}H^9O^3$ . . . . . Valérianate de méthylène.

L'action de l'ammoniaque sur l'éther valérique donne la *valéramide*, qui, traitée par l'acide phosphorique anhydre, produit le *valéronitrile*. Le valéronitrile est une huile volatile, incolore, transparente, très fluide, très mobile, très réfringente, d'une saveur brûlante et aromatique. Son point d'ébullition est à 125°. Il est inflammable et très soluble dans l'eau.

Mode de production.

La formation de l'acide valérianique a été constatée par divers chimistes dans la décomposition spontanée d'un assez grand nombre de substances animales ou végétales. Certains fromages, d'après M. Balard, les farines avariées, d'après le prince Lucien Bonaparte, contiennent de l'acide valérianique mêlé d'acide butyrique. Les substances protéiques, l'indigo, l'acide pimélique, l'huile de camomille romaine, le lycopode, mais surtout l'huile de pomme de terre, donnent naissance à de l'acide valérianique, sous l'influence des alcalis hydratés. On retrouve encore cet acide parmi les produits de l'oxydation des corps gras par l'acide azotique.

Pour préparer l'acide valérianique, on peut chauffer dans un ballon pendant plusieurs heures, à une température de 200° environ, un mélange formé de 1 partie d'alcool amylique et de 10 parties de chaux potassée. Il se dégage de l'hydrogène mêlé d'hydrogène carboné. Lorsque la réaction est terminée, on bouche le flacon, on laisse refroidir, et l'on ouvre le ballon sous l'eau pour éviter l'inflammation de la substance qu'il contient; la masse est délayée dans l'eau, saturée par un excès d'acide sulfurique et soumise à la distillation. On obtient de l'acide valérianique que l'on sature par le carbonate de soude. On évapore la liqueur à sec et l'on distille le résidu avec un excès d'acide phosphorique : on obtient ainsi l'acide valérianique pur. (MM. Dumas et Stas.)

Pour extraire l'acide valérianique de la racine de valériane, il suffit de distiller cette substance avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Mais comme la racine de valériane contient, outre l'acide valérianique et les valérianates, une certaine quantité d'une substance qui peut donner de l'acide valérianique par l'oxydation, on doit, avant de distiller cette racine, la faire macérer pendant vingt-quatre heures dans de l'eau qui contient de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse.

(M. Lefort.)

VALÉRIANATES.

L'acide valérianique est monobasique ; les valérianates ont pour for-

mule générale $MO,C^{10}H^9O^3$. Ils n'ont pas la moindre odeur quand ils sont secs ; leur saveur est sucrée ; ils tournoient rapidement sur l'eau.

Les valérianates sont presque tous solubles dans l'eau, à l'exception toutefois des valérianates d'argent et de protoxyde de mercure. Les sels à base d'alcalis ou d'oxydes alcalino-terreux fournissent de l'aldéhyde amylique lorsqu'on les soumet à la distillation. (M. Chancel.)

La distillation du valérianate de chaux donne la *valérone* (Lœwig). La distillation du valérianate de baryte donne le *valéral*, *aldéhyde valérique*. (M. Chancel.)

Le valérianate de potasse s'altère rapidement sous l'influence d'un courant galvanique : le *butylène* et le *butyle* sont des produits de la décomposition. (M. Kolbe.)

Quelques valérianates, et principalement les valérianates de zinc et de quinine sont employés en médecine.

Nous avons réuni dans le tableau suivant la formule des principaux valérianates :

Valérianate de potasse	$KO,C^{10}H^9O^3$ (desséché).
Valérianate de soude	$NaO,C^{10}H^9O^3$.
Valérianate de baryte.	$BaO,C^{10}H^9O^3,2HO$.
Valérianate de strontiane. . .	$SrO,C^{10}H^9O^3$.
Valérianate de chaux.	$CaO,C^{10}H^9O^3$ (à 130°).
Valérianates de plomb	$PbO,C^{10}H^9O^3$ (cristallisé).
	$3(PbO),C^{10}H^9O^3$ (desséché).
Valérianate d'argent.	$AgO,C^{10}H^9O^3$.

ALCOOL PROPYLIQUE. $C^6H^8O^2$.

C^6	450,00	60,00
H^8	100,00	13,33
O^2	200,00	26,67
	750,00	100,00

Les eaux-de-vie de marc, soumises à la rectification, laissent pour résidu un mélange complexe de matières volatiles, parmi lesquelles se trouve un alcool particulier, l'*alcool propylique*.

En distillant ce mélange, l'alcool propylique, qui bout à 96°, passe en premier dans le récipient et se trouve séparé des autres substances, dont le point d'ébullition est beaucoup plus élevé.

On purifie cet alcool en le faisant digérer pendant vingt-quatre heures avec du carbonate de potasse, et en le rectifiant ensuite sur de la potasse caustique.

L'alcool propylique est liquide, incolore, d'une odeur agréable et plus léger que l'eau, qui le dissout en quantité considérable. Il se combine

avec l'acide sulfurique et donne un *acide sulfopropylique* $C^6H^7O,(SO^3)^2,HO$, correspondant par sa composition à l'acide sulfovinique.

Les sulfopropylates ont pour formule générale : $MO,C^6H^7O,(SO^3)^2$.

(M. Chancel.)

PROPYLÈNE. C^6H^6.

C^6	450,00		85,71
H^6	75,00		14,29
	525,00		100,00

Cet hydrogène carboné, qui paraît être à l'alcool propylique ce qu'est l'amylène à l'alcool amylique, s'obtient en faisant passer des vapeurs d'huile de pomme de terre dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. On le produit encore en décomposant l'acide valérique par la chaux potassée.

Le chlore et le brôme agissent sur le propylène comme sur le gaz oléfiant : il se forme des chlorures et des bromures de propylène qui se dédoublent, sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse caustique, en propylènes chlorés ou bromés.

Nous donnons ici la liste des dérivés chlorés et bromés du propylène.

		Densité.	Point d'ébullition.
Chlorure de propylène	C^6H^6,Cl^2.	1,151	104°.
Propylène chloré	C^6H^5Cl.	»	»
Chlorure de propylène chloré	C^6H^5Cl,Cl^2.	1,347	170°.
Propylène bichloré	$C^6H^4Cl^2$.	»	»
Chlorure de propylène bichloré	$C^6H^4Cl^2,Cl^2$.	1,548	195° à 200°.
Propylène trichloré	$C^6H^3Cl^3$.	»	»
Chlorure de propylène trichloré	$C^6H^3Cl^3,Cl^2$.	»	220° à 225°.
Propylène quadrichloré	$C^6H^2Cl^4$.	»	»
Chlorure de propylène quadrichloré	$C^6H^2Cl^4,Cl^2$.	1,731	240° à 245°.
Propylène quintichloré	C^6HCl^5.	»	»
Chlorure de propylène quintichloré	C^6HCl^5,Cl^2	1,731	260°.
Propylène sexchloré	C^6Cl^6.	»	»
Chlorure de propylène sexchloré	C^6Cl^6,Cl^2.	1,860	280°.
Bromure de propylène	C^6H^6,Br^2.	1,974	145°.
Propylène bromé	C^6H^5,Br.	1,472	62°.
Bromure de propylène bromé	C^6H^5Br,Br^2.	2,336	192°.
Propylène bibromé	$C^6H^4Br^2$.	1,950	120°.
Bromure de propylène bibromé	C^6H^4Br,Br^2.	2,469	226°.
Propylène tribromé	$C^6H^3Br^3$.	»	»
Bromure de propylène tribromé	$C^6H^3Br^3,Br^2$.	2,601	255°.

(M. Cahours, M. Reinolds.)

Quand on fait passer du propylène dans un tube de Liebig qui contient de l'acide sulfurique pur, ce gaz est absorbé rapidement et avec dégagement de chaleur. Si l'on distille ensuite l'acide sulfurique après l'avoir étendu d'eau et filtré, on obtient de l'alcool propylique. (M. Berthelot.)

ALCOOL BUTYLIQUE. $C^8H^{10}O^2$.

C^8	600,00	64,86
H^{10}	125,00	13,51
O^2	200,00	21,63
	925,00	100,00

M. Würtz a découvert dernièrement, dans les parties de l'huile brute de pomme de terre qui entrent en ébullition au-dessous de 130°, un alcool nouveau, auquel il a donné le nom d'*alcool butylique*.

L'alcool butylique est liquide et incolore. Son odeur rappelle celle de l'huile de pomme de terre. Sa densité, prise à 18°,5, est égale à 0,803. Il bout à 112° ; la densité de sa vapeur est 2,589. Il brûle avec une flamme éclairante, et n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

L'acide sulfurique forme avec l'alcool butylique un composé C^8H^9O, $(SO^3)^2,HO$, analogue par sa constitution à l'acide sulfamylique, et qui a reçu le nom d'*acide sulfobutylique*. Le sulfobutylate de potasse, distillé avec du cyanate de potasse, donne un mélange de *cyanate* et de *cyanurate de butylène*. Ces deux éthers, traités par la potasse caustique, fournissent de la *butyliaque* $C^8H^{11}Az$.

La chaux sodée convertit l'alcool butylique en acide butyrique : c'est à cette transformation que cet alcool doit son nom.

Pour obtenir l'alcool butylique, on échauffe lentement jusqu'à 130°, dans un appareil distillatoire, l'huile brute de pomme de terre. Il passe dans le récipient de l'eau et un liquide très léger qui vient nager à la surface. Ce liquide renferme de l'alcool vinique de l'huile de pomme de terre et de l'alcool butylique. Ces trois alcools ayant des points d'ébullition différents, peuvent être séparés par des distillations fractionnées. Le produit que l'on recueille entre 108° et 118°, se compose presque entièrement d'alcool butylique. On purifie ce corps en le rectifiant sur de la potasse caustique ; la portion qui distille à 112° est de l'alcool butylique pur. (M. Wurtz.)

BUTYLÈNE. C^8H^8.

C^8	600,00	85,71
H^8	100,00	14,29
	700,00	100,00

Ce corps peut être considéré comme de l'alcool butylique deshydraté. On a en effet :

$$\underbrace{C^8H^{10}O^2}_{\text{Alcool butylique.}} - 2HO = \underbrace{C^8H^8}_{\text{Butylène.}}$$

Il existe donc entre le butylène et l'alcool butylique le même rapport qu'entre l'amylène et l'alcool amylique.

Le butylène est gazeux à la température ordinaire, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, et d'une densité égale à 1,926. L'acide sulfurique l'absorbe en s'échauffant beaucoup, et produit un composé dont la nature est peu connue.

On obtient le butylène :

1° En distillant l'alcool butylique sur du chlorure de zinc fondu. (M. Würtz.)

2° En décomposant le valérianate de potasse par l'électricité. (M. Kolbe.)

3° En faisant passer des vapeurs de corps gras dans un tube de porcelaine porté au rouge. (M. Faraday.)

4° En chauffant de l'acide caprylique, de l'acide palmitique ou de l'acide pélargonique avec un excès de chaux potassée. (M. Cahours.)

Le chlore et le brôme donnent, avec le butylène, une série de composés chlorés et bromés dont voici les formules :

Chlorure de butylène.	$C^8H^8Cl^2$.
Butylène chloré	C^8H^7Cl.
Chlorure de butylène chloré.	C^8H^7Cl,Cl^2.
Bromure de butylène.	$C^8H^8Br^2$.
Butylène bromé	C^8H^7Br.

(M. Faraday.)

BUTYLE. C^8H^9.

C^8.	600,00	. . . . .	84,21
H^9	112,50	. . . . .	15,79
	712,50		100,00

Le valérate de potasse, décomposé par l'électricité, donne, outre le butylène, une substance huileuse qui a été nommée *butyle*.

Le butyle, qui correspond à l'amyle par sa composition, est oléagineux, d'une odeur éthérée agréable, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est égale à 0,694. Il bout à 108° ; la densité de sa vapeur est égale à 4,053. Il s'enflamme au contact des corps en ignition, et brûle en répandant une vive lumière.

Le chlore forme, avec le butyle, une série de composés chlorés.

Le butyle se produit encore lorsqu'on traite l'iodhydrate de butylène par le potassium. (M. Würtz.) (M. Kolbe.)

Dans un travail récent, M. Würtz a complété l'histoire de l'alcool

butylique et a fait connaître, en outre, la composition et les propriétés de plusieurs dérivés de cet alcool.

Le tableau suivant, où les noms et les formules des corps principaux obtenus par M. Würtz se trouvent placés en regard des dérivés correspondants de l'alcool amylique, nous montre clairement l'analogie qui existe entre les composés butyliques et amyliques :

Alcool butylique	$C^8H^{10}O^2$.	Alcool amylique	$C^{10}H^{12}O^2$.
Butylène	C^8H^8.	Amylène	$C^{10}H^{10}$.
Butyle	C^8H^9.	Amyle	$C^{10}H^{11}$.
Éther butylique	C^8H^9O.	Éther amylique	$C^{10}H^{11}O$.
Chlorhydrate de butylène	C^8H^9Cl.	Chlorhydrate d'amylène	$C^{10}H^{11}Cl$.
Bromhydrate de butylène	C^8H^9Br.	Bromhydrate d'amylène	$C^{10}H^{11}Br$.
Iodhydrate de butylène	C^8H^9I.	Iodhydrate d'amylène	$C^{10}H^{11}I$.
Acide sulfobutylique	$C^8H^9O,(SO^3)^2,HO$.	Acide sulfamylique	$C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,HO$.
Azotate de butylène	C^8H^9O,AzO^5.	Azotate d'amylène	$C^{10}H^{11}O,AzO^6$.
Carbonate de butylène	C^8H^9O,CO^2.	Carbonate d'amylène	$C^{10}H^{11}O,CO^2$.
Acétate de butylène	$C^8H^9O,C^4H^3O^3$.	Acétate d'amylène	$C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$.

ALCOOL CAPROÏQUE. $C^{12}H^{14}O^2$.

C^{12}	900,00	70,58
H^{14}	175,00	13,72
O^2	200,00	15,70
	1275,00	100,00

Cet alcool se rencontre dans les huiles de marc de raisin.

Il est liquide, très réfringent et insoluble dans l'eau. Son odeur est aromatique, agréable; sa densité, prise à 0°, est égale à 0,833. Il bout entre 148° et 154°; la densité de sa vapeur est égale à 3,53. Il donne, avec l'acide sulfurique, un *acide sulfocaproïque* dont le sel de potasse est cristallin.

La potasse caustique le transforme à une température élevée en caproate de potasse. (M. Faget.)

CAPROÏLE. $C^{12}H^{13}$.

C^{12}	900,00	84,70
H^{13}	162,50	15 30
	1062,50	100,00

On obtient le caproïle en décomposant l'œnanthylate de potasse par l'électricité.

Le caproïle est liquide, oléagineux, d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 202°.

Le chlore attaque le caproïle et donne une matière visqueuse qui dégage de l'acide chlorhydrique lorsqu'on la chauffe.

(MM. Brazier et Gossleth.)

ALCOOL CAPRYLIQUE. $C^{16}H^{18}O^2$.

C^{16}	1200,00	73,84
H^{18}	225,00	13,84
O^2	200,00	12,32
	1625,00	100,00

Ce corps a été découvert par M. J. Bouis.

Propriétés.

L'alcool caprylique est liquide, oléagineux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Son odeur est aromatique et agréable. Sa densité, prise à 19°, est égale à 0,823. Il bout à 180°; la densité de sa vapeur est égale à 4,50. Il brûle avec une très belle flamme blanche.

Cet alcool s'altère lentement à l'air. Il se dissout à froid dans l'acide sulfurique et donne de l'*acide sulfocaprylique* $C^{16}H^{17}O,(SO^3)^2,HO$.

L'acide azotique étendu transforme l'alcool caprylique en un acide liquide et volatil. En prolongeant l'action de l'acide azotique, on obtient de l'acide lipique, de l'acide pimélique, de l'acide succinique et de l'acide butyrique.

Si l'on fait réagir l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique sur de l'alcool caprylique, on obtient des éthers particuliers.

La chaux vive attaque l'alcool caprylique à une température élevée, et le convertit en un mélange d'hydrogène et de carbures d'hydrogène gazeux.

Le chlorure de calcium forme, avec l'alcool caprylique, une combinaison cristalline qui se détruit au contact de l'eau.

En réagissant sur un mélange d'éther iodhydrique et de sodium, l'alcool caprylique donne l'éther caprylvinique $C^{16}H^{17}O,C^4H^5O$.

L'éther caprylméthylique $C^{16}H^{17}O,C^2H^3O$, et l'éther caprylamylique $C^{16}H^{17}O,C^{10}H^{11}O$, se produisent dans les mêmes conditions.

(M. Wills.)

Préparation.

Pour obtenir l'alcool caprylique, on distille de l'huile de ricin sur de la potasse caustique. L'huile de ricin est presque exclusivement formée

de ricinoléate de glycérine. Sous l'influence d'un excès d'alcali, l'acide ricinoléique dégage de l'hydrogène, de l'alcool caprylique, et se transforme en sébacate de potasse :

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Acide ricinoléique.}} + 2(KO,HO) = 2H + \underbrace{C^{16}H^{18}O^{2}}_{\text{Alcool caprylique.}} + \underbrace{2(KO,C^{10}H^{8}O^{3})}_{\text{Sébacate de potasse.}}.$$

CAPRYLÈNE. $C^{16}H^{16}$.

C^{16}	1200,00	85,71
H^{16}	200,00	14,29
	1400,00	100,00

Ce carbure d'hydrogène se produit quand on chauffe l'alcool caprylique avec des corps avides d'eau, tels que l'acide sulfurique ou le chlorure de zinc fondu. On l'obtient encore en chauffant l'acide caprylique, l'acide pélargonique, l'acide œnanthylique, l'acide palmitique ou l'acide margarique avec un excès de chaux potassée.

Le caprylène est liquide, oléagineux, très fluide, inflammable. Il bout à 125°; la densité de sa vapeur est égale à 3,90.

Le brôme le convertit en bromure de caprylène $C^{16}H^{16}Br^{2}$. (M. Cahours.)

(M. Bouis.)

CAPRYLE. $C^{16}H^{17}$.

C^{16}	1200,00	84,95
H^{17}	212,50	15,05
	1412,50	100,00

On obtient le capryle en faisant réagir à froid du sodium sur du chlorhydrate de caprylène. (M. Bouis.)

ACIDE SULFOCAPRYLIQUE. $C^{16}H^{17}O,(SO^{3})^{2},HO$.

C^{16}	1200,00	45,71
H^{17}	212,50	8,09
O^{7}	700,00	26,66
S^{2}	400,00	15,23
HO	112,50	4,31
	2625,00	100,00

Cet acide s'obtient en mélangeant 1 partie d'acide sulfurique avec 2 parties d'alcool caprylique. La liqueur est saturée par du carbonate de plomb. On filtre pour séparer le sulfocaprylate de plomb qui est resté en dissolution, puis on décompose ce sel par l'hydrogène sulfuré.

L'acide sulfocaprylique donne, avec la potasse, la baryte, la chaux et l'oxyde de plomb, des sels solubles et cristallisables. (M. Bouis.)

CHLORHYDRATE DE CAPRYLÈNE.

Cet éther est liquide, d'une odeur aromatique. On l'obtient en traitant l'alcool caprylique par l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on fait réagir à froid du sodium sur du chlorhydrate de caprylène, il se produit une certaine quantité de capryle. (M. Bouis.)

BROMHYDRATE DE CAPRYLÈNE.

Pour obtenir cet éther, on dissout 5 parties de brôme dans 8 parties d'alcool caprylique. Le produit est traité par le phosphore jusqu'à ce qu'il soit complétement décoloré. On le soumet ensuite à la distillation.

Le bromhydrate de caprylène ainsi préparé se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, ne mouillant pas le verre, et beaucoup plus dense que l'eau. Lorsqu'on le traite par la potasse, il se décompose en alcool caprylique et en bromure de potassium. (M. Moschnin.)

IODHYDRATE DE CAPRYLÈNE. $C^{16}H^{17}I$.

C^{16}	1200,00	40,02
H^{17}	212,50	7,08
I	1586,00	52,90
	2998,50	100,00

Cet éther est liquide; il bout à 192°. (Wills.) On l'obtient en faisant réagir simultanément de l'iode et du phosphore sur l'alcool caprylique.

L'iodhydrate de caprylène, chauffé dans un tube scellé à la lampe, en présence d'une dissolution alcoolique de gaz ammoniac, se transforme en *iodhydrate de capryliaque* (M. Cahours). (M. Bouis.)

ACÉTATE DE CAPRYLÈNE. $C^{20}H^{20}O^4 = C^{16}H^{17}O,C^4H^3O^3$.

C^{20}	1500,00	69,76
H^{20}	250,00	11,62
O^4	400,00	18,62
	2150,00	100,00

L'acétate de caprylène est liquide, incolore, d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau. Il bout à 190°.

On l'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique sur un mélange d'acétate de soude et d'alcool caprylique. (M. Bouis.)

ESSENCES.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ESSENCES.

On donne le nom d'*essences* ou d'*huiles essentielles* à des produits huileux et volatils que l'on trouve dans les végétaux aromatiques.

Les essences existent souvent toutes formées dans les végétaux. Personne n'ignore, en effet, qu'un zeste de citron ou d'orange donne immédiatement, par la compression, une huile volatile et très inflammable; mais, dans des cas moins fréquents, les essences ne préexistent pas dans les plantes, elles ne se forment qu'au moment où celles-ci viennent à être mises en contact avec l'eau : telles sont les essences d'amande et de moutarde.

On peut aussi produire artificiellement des essences au moyen de réactifs. Ainsi la salicine, traitée par du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, donne une huile essentielle identique avec l'essence des fleurs de reine-des-prés (M. Piria).

L'essence de *Gaultheria procumbens* a été reproduite en traitant par l'acide sulfurique un mélange d'acide salicylique et d'esprit de bois (M. Cahours).

Les essences peuvent s'extraire par différents moyens. On les obtient ordinairement par distillation : on introduit dans un alambic la plante odorante que l'on recouvre d'une certaine quantité d'eau. Cette addition d'eau remplit le double but d'empêcher que le végétal ne se carbonise dans l'alambic, et de faciliter la distillation de l'essence qu'entraîne avec elle la vapeur d'eau.

Certaines essences, qui s'altèrent sous l'influence de la chaleur, peuvent être obtenues plus facilement en faisant passer dans l'alambic un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique qui entraîne l'essence.

Lorsqu'une essence ne bout qu'à une température élevée, il est souvent utile de retarder le point d'ébullition de l'eau. On ajoute alors du sel marin dans l'alambic; en continuant la distillation jusqu'à ce que l'eau n'ait plus d'odeur, on obtient une essence qui est plus lourde ou plus légère que l'eau; souvent l'essence reste en dissolution dans l'eau et forme des eaux distillées aromatiques. On recueille généralement les essences dans un récipient particulier, *récipient florentin* (Pl. XLII), qui conserve l'essence en laissant écouler l'eau distillée.

Quand on veut déterminer la séparation de l'essence qui est en dissolution dans l'eau, on sature l'eau de sel marin : l'essence vient nager à la surface et forme une couche huileuse; on peut également enlever l'es-

sence contenue dans l'eau en agitant ce liquide avec de l'éther, que l'on distille ensuite pour obtenir l'essence.

Lorsqu'une essence s'altère facilement, on peut employer pour l'extraire des dissolvants qui sont ordinairement l'éther ou les huiles grasses : c'est ainsi que s'obtiennent les principes odorants des fleurs de tilleul, de jasmin, etc.

Quand les végétaux contiennent une grande quantité d'essence, on la retire au moyen de la compression.

Les essences qui ont été obtenues par les procédés que nous venons d'indiquer ne sont jamais pures : elles tiennent souvent en dissolution des corps solides qui ont reçu le nom de *stéaroptènes*. Certaines essences, comme les essences de lavande ou de valériane, sont saturées de camphre. Quelques-unes ne sont que des mélanges d'un acide huileux et d'une essence indifférente, ou même d'un carbure d'hydrogène et d'une essence oxygénée. D'autres enfin contiennent de l'ammoniaque ou de l'acide cyanhydrique. On doit donc, avant de les examiner, les soumettre à des purifications qui varient avec leur nature.

Les essences sont rarement incolores, elles sont le plus souvent jaunes; leur coloration augmente lorsqu'elles sont exposées à l'air.

Leur point d'ébullition varie de 140° à 200°. Quoique volatiles, elles se décomposent souvent par l'ébullition. Leur densité est variable ; on les distingue ordinairement en essences plus lourdes et en essences plus légères que l'eau. Les essences les plus denses sont en général les plus volatiles. Une essence jetée sur une feuille de papier blanc y produit une tache semblable à celle qu'y formerait un corps gras ; mais quand on chauffe la feuille de papier, la tache produite par l'essence disparaît, tandis que celle qui a été faite par une huile grasse persiste. L'eau dissout quelquefois les essences en assez fortes proportions, et forme des eaux aromatiques qui portent en pharmacie le nom d'*eaux distillées*. Les essences sont en général solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses.

Les essences volatiles absorbent l'oxygène lentement et se transforment en résines ou en acides ; quelques-unes donnent naissance à de l'acide acétique. Dans ce cas, l'oxygène ne s'ajoute pas seulement à la molécule de l'huile essentielle, mais détermine souvent la combustion d'une partie de ses éléments pour former de l'eau et de l'acide carbonique.

L'essence d'anis absorbe en deux ans 150 fois son volume d'oxygène et produit 56 volumes d'acide carbonique (Th. de Saussure). Des résultats semblables ont été obtenus pour d'autres essences, telles que les essences de lavande et de citron.

Les essences peuvent dissoudre du soufre et du phosphore, et abandonnent ces corps, sous forme de cristaux, lorsqu'on les évapore. Le

chlore, le brôme et l'iode réagissent sur les essences et forment des corps chlorés, bromés et iodés qui dérivent en général des essences par substitution ; il se produit en même temps dans ces réactions des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

L'acide azotique exerce souvent sur les essences une action des plus vives, et détermine quelquefois leur inflammation. Il agit aussi sur les essences comme l'oxygène, et forme des résines ou des acides organiques.

L'acide chlorhydrique est souvent absorbé par les essences et produit des chlorhydrates cristallins et parfaitement définis.

Une dissolution froide et étendue de potasse n'exerce ordinairement aucune action sur les essences ; mais lorsqu'on fait passer les essences sur la potasse hydratée, il se dégage souvent de l'hydrogène, l'essence s'oxyde et se transforme en acide organique, qui reste uni à la potasse.

Quelques essences peuvent absorber de l'ammoniaque, et former avec cette base des composés définis.

Les essences sont employées en médecine ; elles servent comme aromates ; on les fait aussi entrer dans la composition de certains vernis pour dissoudre les résines ; on les emploie pour enlever les taches.

On peut diviser les essences en trois grandes classes :

1° Les essences de la première classe, qui sont formées de carbone et d'hydrogène ;

2° Celles de la seconde classe, qui contiennent de l'oxygène ;

3° Les essences de la troisième classe, qui sont caractérisées par la présence du soufre.

Les essences de la première classe sont plus légères que l'eau ; celle des deux autres classes sont ordinairement plus lourdes.

La classe des essences oxygénées comporte elle-même plusieurs subdivisions. On trouve en effet dans cette classe : 1° Des essences qui présentent les caractères des alcools ; 2° des essences qui peuvent être assimilées aux aldéhydes ou à des hydrures ; 3° des essences solides, qui se rapprochent du camphre par leurs propriétés ; 4° des essences acides ; 5° des essences indifférentes ; 6° de véritables éthers.

Le tableau suivant renferme les noms et les formules des principales essences qui sont groupées d'après les divisions que nous avons indiquées :

ESSENCES HYDROCARBURÉES.		ESSENCES OXYGÉNÉES.		ESSENCES SULFURÉES.	
Essence de térébenthine	$C^{20}H^{16}$.	Essence d'amande amère (hydr. de benzoïle)	$C^{14}H^{6}O^{2}$.	Essence de moutarde.	$C^{8}H^{5}AzS^{2}$.
Essence de citron	$C^{10}H^{8}$.	Essence de cannelle (hydr. de cinnamyle)	$C^{18}H^{8}O^{2}$.	Essence d'ail	$C^{6}H^{5}S$.
Essence d'orange	$C^{10}H^{8}$.	Essence d'anis	$C^{20}H^{12}O^{2}$.	Essence de raifort	$C^{8}H^{16}Az^{2}S$.
Essence de cumin (partie hydrocarb.)	$C^{20}H^{14}$.	Essence de cumin (hydrure de cuminyle)	$C^{20}H^{12}O^{2}$.	Essence de capucine.	»
Essence d'élémi	$C^{10}H^{8}$.				
Essence de genièvre	$C^{20}H^{16}$.	Essence de reine-des-prés (hydrure de salicyle).	$C^{14}H^{6}O^{4}$.	Essence de radis.	»
Essence de cubèbe	$C^{10}H^{8}$.				
Essence de *Gaultheria procumbens* (partie hydrocarburée)	$C^{20}H^{16}$.	Essence de *Gaultheria procumbens* (salicylate de méthylène)	$C^{2}H^{3}O,C^{14}H^{5}O^{5}$.	Essence de cresson.	»
Essence de copahu	$C^{10}H^{8}$.	Furfurol (huile de son)	$C^{10}H^{4}O^{4}$.	Essence d'assa-fœtida	»
Essence de sabine	$C^{20}H^{16}$	Fucusol	$C^{10}H^{4}O^{4}$.		
Essence d'*Athamanta oreoselinum*.	$C^{20}H^{16}$.	Camphre des laurinées	$C^{20}H^{16}O^{2}$.		
Essence de *Pinus abies*	»				
Camphre liquide de Bornéo	$C^{20}H^{16}$.	Camphre de Bornéo (partie oxygénée)	$C^{20}H^{19}O^{2}$.		
		Huile de camphre	$C^{20}H^{15}O$.		
		Essence de menthe	$C^{20}H^{20}O^{2}$.		
Essence de cèdre (partie hydrocarb.)	$C^{30}H^{14}$.	Essence de cèdre concrète	$C^{32}H^{26}O^{2}$.		
		Essence de sassafras	»		
		Essence concrète d'aunée (hélénine)	$C^{15}H^{10}O^{2}$.		
		Coumarine	$C^{18}H^{6}O^{4}$.		
		Asarine	$C^{20}H^{13}O^{3}$.		
		Athamantine	$C^{24}H^{16}O^{8}$.		
Essence de girofle (partie hydroc.)	»	Essence de girofle (partie oxygénée)	$C^{20}H^{12}O^{4}$.		
		Essence d'absinthe	»		
Essence de rose (partie hydrocarb.)	$C^{4}H^{4}$.	Essence de rose (partie oxygénée)	»		
		Essence de lavande	»		
		Essence d'aspic	»		
Essence de camomille (partie hydr.)	$C^{20}H^{16}$.	Essence de camomille (partie oxygénée)	$C^{20}H^{16}O^{2}$.		
		Essence de rue	$C^{20}H^{20}O^{2}$.		
Essence de carvi (partie hydrocarb.)	$C^{20}H^{16}$.	Essence de carvi (partie oxygénée)	$C^{20}H^{14}O^{2}$.		
Essence de thym (partie hydrocarb.)	$C^{20}H^{14}$.	Essence de thym (partie oxygénée)	$C^{20}H^{14}O^{2}$.		
Essence de valériane (partie hydroc.)	$C^{20}H^{16}$.	Essence de valériane (partie oxygénée)	$C^{12}H^{10}O^{2}$.		

ESSENCES HYDROCARBURÉES.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. $C^{20}H^{16}$.

C^{20}	1500,00	88,23
H^{16}	200,00	11,77
	1700,00	100,00

Propriétés.

L'essence de térébenthine, employée généralement dans le commerce, est incolore, très fluide, d'une odeur forte et balsamique, d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité est égale à 0,86. Elle bout à 156°, prend feu au contact des corps en ignition et brûle avec une flamme fuligineuse. La densité de sa vapeur est 4,764; sa formule représente 4 volumes de vapeur. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, dans l'éther, et agit sur le plan de polarisation des rayons lumineux.

Le pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine varie avec la nature de l'arbre dont elle provient. L'essence française, que l'on retire du *Pinus maritima*, étant formée en grande partie de carbures lévogyres, dévie à gauche les rayons de lumière polarisée. L'essence anglaise, qui est extraite du *Pinus australis*, les dévie à droite.

Les propriétés physiques de l'essence du commerce sont ordinairement modifiées :

1° Par l'action des matières avec lesquelles cette essence est mélangée dans la térébenthine ;

2° Par l'action de la chaleur à laquelle on soumet ce suc résineux ;

3° Par l'action de l'oxygène, qui transforme l'essence de térébenthine en une substance résinoïde analogue à la colophane, et qui produit, en outre, une certaine quantité d'acide formique.

Pour se procurer de l'essence non modifiée, il faut distiller la térébenthine dans le vide, après avoir saturé les acides qu'elle contient. L'essence française, ainsi obtenue, est un carbure unique, dont la densité est 0,864 à 15°, qui bout entre 159° et 163° et dévie à gauche, comme l'essence modifiée, le plan de polarisation des rayons lumineux. L'essence anglaise, préparée par la même méthode, opère toujours la déviation à droite (M. Berthelot).

Le chlore convertit l'essence de térébenthine en un corps visqueux, dont la densité est égale à 1,36, et qui a pour formule $C^{20}H^{12}Cl^{4}$. Ce corps dévie à droite la lumière polarisée. Le brôme produit un composé semblable au précédent (M. Deville).

L'hypochlorite de chaux transforme l'essence de térébenthine en chloroforme (M. Chautard).

L'iode réagit à chaud sur l'essence de térébenthine et donne un liquide visqueux de couleur noire, qui est décomposé par la potasse.

L'essence de térébenthine s'enflamme au contact d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique.

L'acide azoteux change l'essence de térébenthine en une substance noire résinoïde. Il se produit en outre, dans cette réaction, un liquide particulier, de couleur rouge, dont l'odeur rappelle celle de l'essenee d'amande amère et celle de l'essence de térébenthine.

Lorsqu'on traite, à une température élevée, l'essence de térébenthine par l'acide carbonique, il se forme un corps huileux qui a pour composition $C^{20}H^{14}$ (M. Deville).

L'essence de térébenthine, chauffée doucement en présence de l'oxyde de plomb, donne de l'acide formique et un produit nouveau $C^{18}H^{14}O^{10}$ qui a été nommé *acide térétinique* (MM. Weppen et Kolbe).

L'acide térétinique est blanc, cristallin, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau.

La dissolution alcoolique d'acide térétinique précipite la plupart des sels métalliques.

Le soufre, le phosphore, le caoutchouc, se dissolvent facilement dans l'essence de térébenthine.

État naturel. — Extraction.

Ce corps s'obtient en distillant la *térébenthine*, mélange de colophane et d'essence de térébenthine qui s'extrait du *Pinus maritima*, du *Pinus australis* et des autres arbres de la famille des conifères. L'essence brute étant toujours un peu visqueuse et colorée, on la rectifie sur de l'eau et on la dessèche au moyen du chlorure de calcium.

MODIFICATIONS ISOMÉRIQUES DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

L'essence de térébenthine peut éprouver diverses transformations moléculaires et se convertir en différents corps isomériques dont voici la liste :

L'isotérébenthène . .	$C^{20}H^{16}$.	(Berthelot).
Le métatérébenthène.	$C^{20}H^{16}$.	
Le térébène	$C^{20}H^{16}$.	(Deville).
Le colophène.	$C^{20}H^{16}$.	
Le térébilène.	$C^{20}H^{16}$.	
Le camphilène. . . .	$C^{20}H^{16}$.	(Soubeiran et Capitaine).

L'isotérébenthène et le métatérébenthène dévient à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

Le térébène, le colophène, le térébilène et le camphilène n'exercent aucune action sur la lumière polarisée.

Isotérébenthène. — Ce corps est liquide, incolore, d'une odeur de vieilles écorces de citron. Sa densité, prise à 22°, est égale à 0,843. Il bout entre 176° et 178°.

L'isotérébenthène se combine avec l'eau et forme avec l'acide chlorhydrique deux composés cristallisables. Il se modifie sous l'action des acides. On l'obtient en chauffant, pendant deux heures environ, l'essence de térébenthine anglaise à la température de 300°. Le produit est ensuite soumis à la distillation. On recueille séparément les parties qui bouillent au-dessous de 250°, et on les rectifie une seconde fois.

L'eau, les acides minéraux affaiblis, les acides organiques, différents sels, tels que le chlorure de calcium, le chlorhydrate d'ammoniaque, le fluorure de calcium, accélèrent la transformation de l'essence de térébenthine en isotérébenthène.

Métatérébenthène. — Le métatérébenthène est liquide, de couleur jaune, d'une odeur désagréable, d'une densité qui, à 20°, est égale à 0,913. Il bout au-dessus de 360°, s'oxyde rapidement au contact de l'air et se transforme en une substance résineuse, qui ressemble beaucoup à de la colophane.

L'acide chlorhydrique se combine avec le métatérébenthène.

Le métatérébenthène se trouve dans le résidu de la préparation de l'isotérébenthène. Pour l'isoler, on distille ce résidu à la température de 360°. Divers carbures d'hydrogène passent dans le récipient, tandis que le métatérébenthène reste dans la cornue. (M. Berthelot.)

Térébène. — Le térébène est fluide, son odeur est agréable, son point d'ébullition est le même que celui de l'essence de térébenthine ; son odeur rappelle celle du thym.

Le térébène se combine en deux proportions différentes avec l'acide chlorhydrique ; l'un de ces composés a pour formule $C^{20}H^{16},HCl$, et l'autre $C^{20}H^{16},(HCl)^2$.

Le *monochlorhydrate de térébène* est un corps d'une grande fluidité : sa densité, prise à 20°, est égale à 0,904.

Le *bichlorhydrate de térébène* est le camphre artificiel de térébenthine, que nous étudierons plus loin.

L'acide bromhydrique s'unit en deux proportions avec le térébène, et forme un *monobromhydrate de térébène*, liquide, incolore, d'une densité qui, prise à 24°, est égale à 1,021, et un *bibromhydrate de térébène.*

L'acide iodhydrique produit aussi deux iodhydrates.

Le chlore agit sur le térébène et donne deux composés chlorés qui ont été nommés *monochlorotérébène* et *chlorotérébène.*

Le brôme forme de même un *monobromotérébène* et un *bromotérébène.*

On obtient le térébène en distillant l'essence de térébenthine avec le vingtième de son poids d'acide sulfurique concentré.

Colophène. — Ce carbure d'hydrogène est incolore et paraît quelquefois bleuâtre. Il possède une espèce de dichroïsme. Il ne distille qu'à une température très élevée. Son point d'ébullition est à 315°; sa densité est 0,940.

Le colophène est un polymère de l'essence de térébenthine : sa molécule est deux fois plus forte, et sa formule est par conséquent $C^{40}H^{32}$; elle représente 4 volumes de vapeur.

L'acide chlorhydrique convertit le colophène en un produit qui a peu de stabilité. Le chlore agit aussi sur le colophène; mais la réaction est complexe, et les produits formés sont très difficiles à isoler.

Le colophène prend naissance dans la distillation de la colophane. Il se produit aussi, en même temps que le térébène, lorsqu'on traite l'essence de térébenthine par l'acide sulfurique concentré.

Térébilène. — Ce corps est liquide, oléagineux, d'une densité égale à 0,84 à 21°. On l'obtient en décomposant le camphre artificiel liquide de térébenthine par la chaux vive portée au rouge sombre.

Camphilène. — Cet hydrocarbure est huileux. Il bout à 134°. On le produit en faisant passer des vapeurs de camphre artificiel solide de térébenthine sur de la chaux vive portée au rouge.

Le camphilène donne, avec l'acide chlorhydrique, un camphre solide et un camphre liquide qui n'exercent aucune action sur la lumière polarisée. Quand on le traite par un mélange d'alcool et d'acide azotique, il se convertit en *hydrate de camphilène.* (M. Deville.)

OXYDE D'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. $C^{20}H^{16}O^2,2HO$.

Ce corps, découvert par M. Sobrero, est cristallin, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se produit lorsqu'on traite l'essence de térébenthine par l'oxygène sous l'influence de la radiation solaire. L'expérience s'exécute de la manière suivante : Un flacon, placé sur une cuve à eau, est rempli aux quatre cinquièmes environ de gaz oxygène pur. On y introduit ensuite quelques grammes d'essence, et l'on expose le tout à l'action directe des rayons du soleil. Les parois du flacon se tapissent bientôt de prismes brillants d'oxyde d'essence de térébenthine. On dissout ces prismes dans l'alcool et l'on fait cristalliser la liqueur.

L'oxyde d'essence de térébenthine, ainsi obtenu, est purifié par des cristallisations successives dans l'eau et l'alcool.

HYDRATES D'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

L'essence de térébenthine forme, avec l'eau, quatre hydrates qui ont pour formules :

$C^{20}H^{16},6HO$;
$C^{20}H^{16},4HO$;
$C^{20}H^{16},2HO$;
$C^{20}H^{16},HO$.

Lorsqu'on expose à un froid très vif l'essence de térébenthine du commerce, elle laisse quelquefois déposer des cristaux qui contiennent 2 ou 6 équivalents d'eau.

L'hydrate $C^{20}H^{16},6HO$ est le mieux connu et le plus facile à produire. Il se présente en gros cristaux prismatiques, incolores et transparents, qui entrent en fusion à 130°, et se change peu à peu à cette température en essence quadrihydratée $C^{20}H^{16},4HO$, qui se sublime vers 250°, sans altération.

Les deux hydrates $C^{20}H^{16},6HO$ et $C^{20}H^{16},4HO$ absorbent une grande quantité de gaz acide chlorhydrique, donnent naissance à de l'eau et à un camphre artificiel qui possède les propriétés, le même point de fusion et la même composition que le camphre d'essence de citron. De plus, ce camphre, traité par le potassium, produit une huile essentielle qui peut être confondue avec l'essence de citron par son odeur, son point d'ébullition, sa densité et sa composition (M. Deville).

L'hydrate d'essence de térébenthine $C^{20}H^{16},6HO$ se produit lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange formé de 8 parties d'essence de térébenthine, de 1 partie d'alcool à 80 centièmes et de 2 parties d'acide azotique d'une densité égale à 1,25 ou à 1,30. L'exposition au soleil pendant une demi-heure au plus accélère considérablement la production des cristaux. La plus grande partie des cristaux se forme dans les premiers jours, surtout si l'on a eu soin d'agiter d'abord le mélange. Ils sont colorés en brun ; pour les purifier, on les dessèche sur du papier non collé, et on les dissout dans l'eau bouillante en présence du charbon animal. La dissolution laisse déposer par le refroidissement des cristaux purs d'hydrate $C^{20}H^{16},6HO$.

Les essences de cardamome, de basilic, de laurier, de citron et de bergamote, traitées par un mélange d'alcool et d'acide azotique, donnent une combinaison cristalline qui présente la même composition que l'hydrate d'essence de térébenthine $C^{20}H^{16},6HO$.

Dans l'action du gaz acide chlorhydrique sur l'hydrate $C^{20}H^{16},6HO$, il se produit une substance particulière que l'on peut considérer comme le monohydrate d'essence de térébenthine $C^{20}H^{16},HO$. (M. Wigger.)

Ce corps, auquel on a donné le nom de *terpinol*, est liquide, oléagineux, d'une odeur de jacinthe. Il bout à 168°. Sa densité est 0,852.

Il se change, au contact de l'acide chlorhydrique, en un composé solide qui a la formule suivante : $C^{20}H^{16},(HCl)^2$. L'eau ou l'alcool bouillants dédoublent ce dernier produit en terpinol et en acide chlorhydrique. (M. List.)

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

CAMPHRES ARTIFICIELS DE TÉRÉBENTHINE.

Lorsqu'on fait arriver du gaz chlorhydrique dans l'essence de térébenthine, on obtient deux composés, l'un solide, l'autre liquide : on donne à ces composés les noms de *camphre artificiel solide* et de *camphre artificiel liquide*.

Le camphre artificiel solide est blanc, transparent, plus léger que l'eau, insoluble dans ce liquide ; sa saveur est aromatique et camphrée ; il n'exerce aucune action sur les réactifs colorés ; il fond à 150°, se sublime sans altération à 160°, et brûle avec une belle flamme verte. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le camphre artificiel solide dévie à droite ou à gauche la lumière polarisée, suivant qu'il provient d'une essence dextrogyre ou lévogyre. Il a pour formule : $C^{20}H^{16},HCl$. Il est formé de volumes égaux d'essence et d'acide. Lorsqu'on le fait passer en vapeur sur de la chaux portée au rouge, il se décompose et donne naissance à un liquide isomérique avec l'essence de térébenthine, qui a été nommé *camphilène*. (MM. Soubeiran et Capitaine.)

Le chlore transforme le camphre artificiel solide en un composé chloré qui a pour formule $C^{20}H^{12}Cl^4,HCl$. Ce composé peut perdre son acide chlorhydrique et donner le *chlorocamphène* $C^{20}H^{12}Cl^4$. (M. Deville.)

Le chlorocamphène est liquide, incolore, d'une odeur particulière, d'une densité égale à 1,36. Il dévie à droite le plan de polarisation des rayons lumineux. Ce corps, chauffé en présence d'une dissolution aqueuse de potasse caustique, se convertit en un produit nouveau, qui a pour formule $C^{20}H^{14}Cl^2$.

Le camphre artificiel solide est à peine attaqué à froid par l'acide azotique fumant. Cette propriété permet de le séparer facilement des autres chlorhydrates d'essence de térébenthine ou de térébène qui se détruisent sous l'influence de l'acide azotique. (M. Berthelot.)

L'acide iodhydrique et l'acide bromhydrique, en agissant sur l'essence de térébenthine, forment un bromhydrate et un iodhydrate correspondant au camphre artificiel solide.

Le camphre artificiel liquide $C^{20}H^{16},(HCl)^2$ est oléagineux, d'une densité égale à 1,017. La chaux vive le décompose à une température élevée,

et produit un carbure d'hydrogène isomérique avec l'essence de térébenthine, qui a reçu le nom de *térébilène*.

On peut considérer le camphre artificiel liquide comme une combinaison de l'acide chlorhydrique avec le térébène.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

L'action que l'acide azotique exerce sur l'essence de térébenthine a été examinée, dans ces derniers temps, par MM. Rabourdin, Broméis et Caillot. Pour attaquer l'essence de térébenthine par l'acide azotique et éviter l'inflammation, on traite l'essence par l'acide azotique du commerce étendu de son volume d'eau. Lorsque l'essence a disparu, on étend d'eau la liqueur, qui laisse déposer les substances résineuses qui se sont formées.

Les produits de cette réaction sont très complexes; on y trouve de l'acide oxalique, de l'acide acétique, de l'acide butyrique, de l'acide propionique, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque, trois matières résineuses particulières, et en outre quatre acides, qui ont reçu les noms d'acides *térébique*, *térébenzique*, *téréphtalique* et *téréchrysique*.

L'*acide térébique* est très soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et l'éther; il cristallise en prismes droits ou en octaèdres; sa saveur est franchement acide; il a pour formule : $C^{14}H^{10}O^{8} = C^{14}H^{8}O^{6},2HO$.

Cet acide, porté rapidement à 300° en présence de la potasse caustique, dégage de l'hydrogène, et se change en acides acétique et butyrique, qui restent unis à l'alcali; à une température moins élevée, ces deux acides ne se produisent pas, ils sont remplacés par des carbures d'hydrogène volatils et par des matières colorantes d'une nature indéterminée. (M. Caillot.)

L'acide térébique, distillé seul ou avec de l'acide sulfurique concentré, se dédouble en acide carbonique pur et en un nouvel acide pyrogéné, l'*acide pyrotérébique*, substance liquide et huileuse, bouillant vers 200°, et ayant pour formule $C^{12}H^{9}O^{3},HO$.

L'équation suivante rend compte de cette décomposition :

$$\underbrace{C^{14}H^{10}O^{8}}_{\text{Acide térébique.}} = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{4}}_{\text{Acide pyrotérébique.}} + \underbrace{2CO^{2}}_{\text{Acide carbonique.}}$$

Les térébates alcalins sont très solubles dans l'eau et cristallisent difficilement.

Le térébate de plomb est blanc, cristallin et soluble dans l'eau.

On l'obtient en attaquant directement le protoxyde de plomb par l'acide térébique.

Le térébate d'argent présente l'aspect de houppes soyeuses et brillantes, qui se dissolvent dans une petite quantité d'eau chaude et se déposent à l'état cristallin par le refroidissement de la liqueur.

L'*acide térébenzique* $C^{14}H^6O^3,HO$ est soluble dans l'eau bouillante, et se précipite de cette dissolution en aiguilles blanches ; il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il fond à 169°, et se volatilise à une température plus élevée ; il présente une certaine analogie avec l'acide benzoïque.

L'*acide téréphtalique* $C^8H^2O^3,HO$ se présente sous la forme d'une poudre blanche cristalline ; il est insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il forme, avec les bases, des sels qui sont presque tous incristallisables. Cet acide est isomère avec l'acide phtalique, et se dédouble, sous l'influence de la chaleur, en acide carbonique et en benzine :

$$\underbrace{2(C^8H^2O^3,HO)}_{\text{Acide téréphtalique.}} = 4CO^2 + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}.$$

L'*acide téréchrysique* $C^6H^2O^3,HO$ est l'acide qui reste en dernier lieu dans les eaux mères ; il cristallise difficilement ; sa saveur est aigre et amère ; il forme avec la baryte un sel soluble.

ESSENCE DE CITRON. $C^{10}H^8$.

C^{10}	750,00	88,23
H^8	100,00	11,77
	850,00	100,00

Cette essence présente la plus grande analogie avec l'essence de térébenthine ; comme cette dernière, en effet, elle peut donner naissance à un hydrate solide et cristallin, que l'on obtient en traitant l'essence par l'eau et l'acide azotique ; avec l'acide chlorhydrique, elle forme deux camphres, comme l'essence de térébenthine : l'un est solide, l'autre est liquide. Ces deux camphres n'ont pas la même composition que ceux de l'essence de térébenthine ; en effet, 1 équivalent d'acide chlorhydrique est uni dans ces camphres à 1 équivalent d'essence de citron $C^{10}H^8$, qui est la moitié de l'équivalent de l'essence de térébenthine.

Le camphre solide d'essence de citron cristallise en prismes droits rectangulaires, fusibles à 45° et qui se subliment à 50° ; lorsqu'on le décompose par la chaux, il donne un carbure d'hydrogène, le *citrène*, isomérique avec l'essence de citron. Le citrène bout à 165° et n'agit pas sur la lumière polarisée.

Le camphre liquide donne, lorsqu'on le décompose par la chaux, un carbure d'hydrogène qui bout à 175°, dont la densité est 0,880, et qui a été nommé *citrilène*.

Les deux camphres formés par l'essence de citron n'exercent aucune action sur la lumière polarisée, tandis que l'essence de citron dévie à droite le plan de polarisation.

L'essence de térébenthine conserve, dans le camphre solide, le pouvoir de rotation qu'elle possédait à l'état isolé; dans le camphre liquide, ce pouvoir est un peu affaibli. Ces propriétés moléculaires établissent des différences essentielles entre les essences de térébenthine et de citron. (M. Biot.)

L'essence de citron donne, par la distillation, deux huiles qui paraissent différentes; l'une, en effet, bout à 160°, et l'autre bout à 175°.

L'essence de citron s'extrait ordinairement du zeste de citron par la compression; on la purifie ensuite en la distillant.

L'essence brute est ordinairement jaune et trouble; lorsqu'elle est rectifiée, elle est transparente et incolore.

ESSENCE D'ORANGE. $C^{10}H^{8}$.

Cette essence est isomérique avec l'essence de citron; sa densité est 0,835; elle entre en ébullition à 180°. Elle dévie à droite la lumière polarisée. Elle peut, comme l'essence de citron, former avec l'acide chlorhydrique deux camphres qui ont la même composition que les camphres de citron. On l'extrait ordinairement par la pression du zeste d'orange.

ESSENCE D'ÉLÉMI. $C^{10}H^{8}$.

L'essence d'élémi a la même composition que l'essence de citron; elle est incolore, d'une saveur âcre; sa densité est 0,852, et son point d'ébullition varie entre 166° et 174°. Cette essence brûle avec une flamme fuligineuse; elle est insoluble dans l'eau, et donne deux camphres, l'un solide, l'autre liquide, qui ont pour formule $C^{10}H^{8},HCl$ (M. Deville).

On l'obtient en distillant avec de l'eau la résine élémi.

ESSENCE DE GENIÈVRE. $C^{20}H^{16}$.

L'essence de genièvre se compose de deux carbures d'hydrogène isomériques; l'un bout à 155° et l'autre à 205°. Le carbure le plus volatil constitue presque à lui seul l'essence des baies mûres. Cette essence est incolore, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'acide chlorhydrique, avec lequel elle forme un camphre artificiel liquide. Sa densité est 0,839.

L'essence de genièvre dévie à gauche la lumière polarisée. On l'obtient en distillant avec de l'eau les baies de genièvre.

ESSENCE DE CUBÈBE. $C^{10}H^{8}$.

L'essence de cubèbe est incolore, visqueuse, d'une saveur camphrée, d'une odeur aromatique : elle bout entre 240° et 250°. Sa densité est 0,929. Cette essence contient toujours un hydrate cristallin qui fond à 69° et bout à 150°, température à laquelle il distille sans altération. La composition de cet hydrate est $C^{10}H^{8},HO$. (M. Aubergier.)

L'essence de cubèbe donne, avec le gaz chlorhydrique, un camphre cristallisé, inodore, insipide, qui fond à 131°.

L'acide sulfurique convertit l'essence de cubèbe en un composé isomérique qui a été nommé *cubébène*.

ESSENCE DE COPAHU. $C^{10}H^{8}$.

L'essence de copahu est limpide, d'une densité égale à 0,91 ; son point d'ébullition est à 245°. Elle dévie à gauche la lumière polarisée.

Cette essence donne, avec l'acide chlorhydrique, un camphre solide $C^{10}H^{8},HCl$, qui cristallise en prismes rectangulaires, raccourcis, inodores, fusibles à 300°. MM. Soubeiran et Capitaine ont obtenu en outre un camphre liquide.

Le camphre solide, distillé avec du sulfure de plomb, donne un produit huileux d'une odeur alliacée.

On se procure l'essence de copahu en distillant le baume de copahu avec de l'eau. (Blanchet.)

ESSENCE DE SABINE. $C^{20}H^{16}$.

Les baies de sabine fournissent une essence incolore, fluide, d'une odeur repoussante et d'une saveur résineuse, âcre et amère. Sa densité est 0,915.

L'essence de sabine, dissoute dans son poids d'acide sulfurique, et distillée ensuite sur un lait de chaux, donne une huile volatile qui ressemble par son odeur, aussi bien que par ses propriétés, à l'essence de thym. (M. Winckler.)

On emploie l'essence de sabine comme diurétique.

ESSENCE D'ATHAMANTA OREOSELINUM. $C^{20}H^{16}$.

Cette essence a une odeur de genièvre; elle bout à 163°. Sa densité est égale à 0,843 (Winckler et Schedermann). Elle se combine avec le gaz chlorhydrique et forme un camphre liquide qui bout à 190°, et qui a pour formule $C^{20}H^{16},HCl$.

On prépare l'essence d'*Athamanta oreoselinum* en distillant avec de l'eau les feuilles de cette plante.

ESSENCE DE PINUS ABIES.

M. Winckler a obtenu, par la distillation des branches du *Pinus abies*, une huile fluide, incolore, dont le point d'ébullition est à 167°. Distillée sur de l'hydrate de potasse, cette huile prend l'odeur de l'essence de térébenthine. Mise en contact avec le potassium, elle dégage une odeur analogue à celle du citron ou de l'orange.

M. Hagen a retiré des feuilles du *Pinus silvestris* une essence semblable à la précédente, qui est fluide, d'un jaune verdâtre, d'une odeur de lavande, soluble dans l'alcool et dans l'éther : elle entre en ébullition au-dessus de 100°.

Distillée avec de l'eau, elle donne une huile fluide, incolore, d'une odeur agréable, d'une densité égale à 0,868. Cette huile est isomérique avec l'essence de térébenthine, et réfracte fortement la lumière.

Les végétaux contiennent encore plusieurs essences hydrocarburées, qui sont imparfaitement connues.

Nous nous bornerons donc à indiquer, dans le tableau suivant, quelques-unes de leurs propriétés et leur mode d'extraction.

NOMS DES ESSENCES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	MODE D'EXTRACTION.
Essence de basilic.	Cette essence, abandonnée à elle-même, dépose des cristaux prismatiques qui ont pour formule $C^{20}H^{16},6HO$.	On l'obtient en distillant avec de l'eau les feuilles d'*Ocymum basilicum*. (MM. Dumas et Peligot.)
Essence de bouleau. $C^{20}H^{16}$.	L'essence de bouleau est incolore, d'une odeur agréable, d'une densité de 0,847 à 20°. Elle bout à 156° et se résinifie au contact de l'air.	Cette essence s'extrait, par distillation, du goudron que l'on obtient en soumettant l'écorce de bouleau à une combustion incomplète. (M. Sobrero.)
Essence de gommart. $C^{20}H^{16}$.	Cette essence a la même densité de vapeur et sensiblement la même odeur que l'essence de térébenthine. Elle forme avec l'acide chlorhydrique un camphre solide et un camphre liquide.	On se procure cette essence en distillant la résine du gommart des Antilles (*Bursera gummifera*). (M. Deville.)
Essence de laurier. $C^{20}H^{16}$.	L'essence de laurier est liquide, à peu près incolore, d'une odeur suave, d'une densité de 0,864 à 13°. Elle produit avec l'eau un hydrate cristallin qui a pour formule $C^{20}H^{16},6HO$. (M. Stenhouse.)	On l'extrait, par incision, d'une espèce d'*Ocotea*, famille des laurinées. (M. Christison.)
Essence de poivre. $C^{20}H^{16}$.	L'essence de poivre est incolore, d'une densité de 0,864. Elle bout à 167°; la densité de sa vapeur est égale à 4,73. Elle absorbe le gaz acide chlorhydrique sans former de camphre solide. (MM. Soubeiran et Capitaine.)	On la retire du *Piper nigrum*, famille des pipéritées. (M. Dumas.)

ESSENCES OXYGÉNÉES.

ESSENCE D'AMANDE AMÈRE. — HYDRURE DE BENZOÏLE.

$C^{14}H^6O^2 = C^{14}H^5O^2,H.$

C^{14}	1050,00		79,24
H^6	75,00		5,66
O^2	200,00		15,10
	1325,00		100,00

Cette huile essentielle donne naissance à des corps nombreux, d'une composition fort remarquable, et l'on peut la considérer comme le type d'une classe d'essences que l'on désigne ordinairement sous le nom d'*hydrures* ou d'*aldéhydes*.

Propriétés.

L'essence d'amande amère est liquide, incolore ; elle réfracte fortement la lumière. Son odeur rappelle celle de l'acide cyanhydrique. Elle agit avec énergie sur l'économie animale ; on peut la considérer comme très vénéneuse ; sa saveur est brûlante. Sa densité est égale à 1,043. Elle bout à 180°, se dissout dans 30 parties d'eau et en toutes proportions dans l'alcool et l'éther ; elle est très inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Sa vapeur résiste à la chaleur du rouge sombre ; mais si on la dirige sur de la pierre ponce portée au rouge, on la décompose en benzine et en oxyde de carbone (Barreswil et Boudault). On donne souvent à cette essence le nom d'*hydrure de benzoïle*, en la représentant par la formule $C^{14}H^5O^2,H$. On la considère alors comme formée par la combinaison de 1 équivalent d'hydrogène avec un radical hypothétique nommé *benzoïle*, qui aurait pour formule $C^{14}H^5O^2$. En effet, 1 équivalent d'hydrogène de l'essence d'amande amère peut en être séparé et remplacé facilement par 1 équivalent d'un autre corps.

L'essence d'amande amère exposée à l'air ou bien à l'influence d'un corps oxydant, tel que l'acide azotique, absorbe 2 équivalents d'oxygène et forme de l'acide benzoïque :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Essence d'amande amère.}} + O^2 = \underbrace{C^4H^5O^3,HO.}_{\text{Acide benzoïque.}}$$

La potasse oxyde aussi l'essence d'amande amère, dégage de l'hydrogène, et la transforme en acide benzoïque :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Essence d'amande amère.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate de potasse.}} + H^2.$$

L'acide sulfurique anhydre donne avec l'essence d'amande amère un acide double particulier dont le sel de baryte est visqueux (M. Mitscherlich.)

Les bisulfites alcalins forment avec l'essence d'amande amère des combinaisons solubles dans l'eau et généralement cristallisables (M. Bertagnini).

L'aniline convertit l'essence d'amande amère en *benzoïlanilide* $C^{26}H^{11}Az$. (MM. Laurent et Gerhardt.)

Lorsqu'on fait réagir l'urée sur l'essence d'amande amère, on obtient une substance pulvérulente, de couleur blanche, qui a reçu le nom de *benzoïluréide* $C^{50}H^{28}Az^{8}O^{8}$ (MM. Laurent et Gerhardt).

Le chlore produit, avec l'essence d'amande amère, un phénomène de substitution très simple; il dégage de l'acide chlorhydrique, et donne naissance à un composé chloré, le *chlorure de benzoïle*, qui a pour formule $C^{14}H^{5}O^{2},Cl$. Cette réaction peut être représentée de la manière suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Essence d'amande amère.}} + 2Cl = HCl + \underbrace{C^{14}H^{5}O^{2},Cl.}_{\text{Chlorure de bénzoïle.}}$$

Le brôme, l'iode, le soufre et le cyanogène forment des combinaisons analogues.

On voit donc que l'on peut admettre, dans l'essence d'amande amère, un radical hypothétique $C^{14}H^{5}O^{2}$, comparable au cyanogène. Toutefois ce radical n'a pas été jusqu'à présent isolé.

Ces considérations ingénieuses sur la constitution de l'essence d'amande amère ont été développées par MM. Liebig et Wœhler dans un travail remarquable, qui a exercé une grande influence sur les progrès de la chimie organique.

Préparation.

On prépare l'essence d'amande amère en distillant de l'eau sur des feuilles de laurier-cerise, ou sur des amandes amères préalablement écrasées et débarrassées par la pression de l'huile fixe qu'elles contiennent. La distillation de l'eau sur le tourteau d'amande amère ne doit être faite qu'après un contact à froid de douze à quinze heures. L'huile essentielle brute contient de la benzoïne, de l'acide benzoïque et de l'acide cyanhydrique. Pour la purifier, on la distille de nouveau sur une dissolution de perchlorure de fer et de potasse caustique ou sur un lait de chaux. On la dessèche ensuite avec du chlorure de calcium.

On doit à MM. Robiquet et Boutron des observations du plus grand intérêt sur le mode de production de l'essence d'amande amère. Ces chimistes ont démontré, par un grand nombre d'expériences précises, que l'huile essentielle ne préexiste pas dans les amandes amères, qu'elle prend

naissance lorsqu'on met les amandes en contact avec l'eau, et que lorsqu'on retire des amandes amères une substance cristalline qu'ils ont nommée *amygdaline*, on n'obtient plus d'huile volatile.

MM. Liebig et Wœhler ont donné la véritable théorie de la préparation de l'essence d'amande amère, en démontrant que les amandes contiennent une espèce de ferment, qu'ils ont nommée *émulsine*, qui peut transformer l'amygdaline en essence d'amande amère.

Plus tard, M. Robiquet isola le ferment des amandes amères et lui donna le nom de *synaptase*.

La synaptase ou émulsine se coagule à 60° ; les acides et l'alcool paralysent son action sur l'amygdaline. Lorsqu'on se propose d'extraire l'essence d'amande amère, il faut éviter toutes les circonstances qui peuvent arrêter l'action de la synaptase.

L'essence d'amande amère est donc le produit d'une espèce de fermentation que nous nommerons *fermentation amygdalique*.

100 parties d'amygdaline donnent environ 47 parties d'essence brute.

L'amygdaline, en se transformant en huile essentielle, sous l'influence de la synaptase, donne naissance à d'autres produits secondaires, et principalement à du glucose.

ACTION DU CHLORE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE.

CHLORURE DE BENZOÏLE. $C^{14}H^5O^2,Cl$.

C^{14}	1050,00		59,80
H^5	62,50		3,55
O^2	200,00		11,39
Cl	443,20		25,26
	1755,70		100,00

Propriétés.

Le chlorure de benzoïle est liquide, incolore, d'une odeur forte et pénétrante. Sa densité est 1,106. Il bout à 195° ; la densité de sa vapeur est égale à 4,98. Il est inflammable et brûle avec une flamme verte. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il se décompose à la manière des chlorures de phosphore et d'arsenic, et produit de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2HO = HCl + \underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}}$$

Les alcalis le transforment en chlorure et en benzoate alcalins :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2MO = MCl + \underbrace{MO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate alcalin.}}.$$

L'action de l'ammoniaque sur le chlorure de benzoïle donne de la *benzamide* et du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + 2AzH^3 = AzH^3,HCl + \underbrace{C^{14}H^5O^2,AzH^2}_{\text{Benzamide.}}.$$

L'aniline, mélangée avec le chlorure de benzoïle, se convertit en *benzanilide*.

L'oxamide et le chlorure de benzoïle se décomposent mutuellement à une température élevée, et forment du benzonitrile, de l'acide chlorhydrique, de l'acide cyanhydrique, de l'acide carbonique et de l'eau :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + \underbrace{2C^2O^2,AzH^2}_{\text{Oxamide.}} = \underbrace{C^{14}H^5Az}_{\text{Benzonitrile.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydr.}} + \underbrace{HC^2Az}_{\text{Acide cyanhydr.}} + \underbrace{2CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}.$$

(M. Chiozza.)

Le chlorure de benzoïle réagit sur plusieurs sels organiques à base d'alcali, et produit des acides anhydres. Ainsi, en chauffant un mélange de benzoate de soude desséché et de chlorure de benzoïle, on obtient de l'acide benzoïque anhydre :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + \underbrace{NaO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate de soude.}} = NaCl + \underbrace{2C^{14}H^5O^3}_{\text{Acide benzoïque anhydre.}}.$$

Nous rappellerons ici que l'acide acétique anhydre se prépare en faisant arriver goutte à goutte du chlorure de benzoïle sur de l'acétate de potasse fondu. (M. Gerhardt.)

L'essence d'amande amère forme, avec le chlorure de benzoïle, une combinaison cristalline qui a la composition suivante : $C^{14}H^6O^2,C^{14}H^5O^2Cl$ (MM. Laurent et Gerhardt).

Dans certaines circonstances, le chlore s'unit au chlorure de benzoïle et donne un composé liquide $C^{14}H^4O^2Cl,Cl$, qui a reçu le nom de *chlorure de chlorobenzoïle* (M. Chiozza).

L'alcool, chauffé en présence du chlorure de benzoïle, se change en éther benzoïque.

On voit que le chlorure de benzoïle se comporte, dans toutes ses réactions, comme une combinaison de 1 équivalent de chlore avec un radical composé fonctionnant comme un corps simple.

En traitant le chlorure de benzoïle par un bromure, un iodure, un

sulfure, un cyanure, on donne naissance à des composés correspondant au chlorure de benzoïle, et dans lesquels le chlore est remplacé par le brôme, l'iode, le soufre et le cyanogène. On obtient ainsi :

Le bromure de benzoïle.	$C^{14}H^5O^2,Br$.
L'iodure de benzoïle.	$C^{14}H^5O^2,I$.
Le sulfure de benzoïle.	$C^{14}H^5O^2,S$.
Le cyanure de benzoïle	$C^{14}H^5O^2,Cy$.

(MM. Liebig et Woehler.)

Préparation.

Le chlorure de benzoïle s'obtient : 1° En faisant passer du chlore dans l'essence d'amande amère ; 2° en traitant l'acide benzoïque par le perchlorure de phosphore ; 3° en chauffant un benzoate métallique en présence de l'oxychlorure de phosphore.

ACTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DU CYANURE DE MERCURE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE.

Lorsqu'on mélange de l'eau distillée d'amande amère avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on évapore la liqueur au-dessous de 100°, il se forme une huile jaunâtre qui a pour formule $HC^2Az,C^{14}H^6O^2$. Cette huile est inaltérable à l'air, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est 1,124. Une température de 170° la décompose en acide cyanhydrique et en essence d'amande amère (M. Voelckel).

En évaporant un mélange formé de 120 grammes d'eau de laurier-cerise, 1 gramme de cyanure de mercure et 1 gramme d'acide chlorhydrique concentré, on obtient une huile jaune, dont la densité est égale à 1,084, qui se fige par le refroidissement et se dissout dans 20 parties d'eau. Cette huile, agitée avec de l'ammoniaque, se décompose en essence d'amande amère et en un sel double ammoniacal qui reste dissous dans la liqueur. (M. Prenleloup.)

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE.

HYDROBENZAMIDE. $C^{42}H^{18}Az^2$. — **BENZHYDRAMIDE.** — **AZOBENZOÏLE.** $C^{14}H^5Az^2$. — **AZOTITE BENZOÏLIQUE.** $C^{14}H^5Az$. — **DIBENZOÏLIMIDE.** $C^{21}H^{13}AzO^2$.

Hydrobenzamide. — Cette substance a été découverte par Laurent, qui l'a obtenue en exposant à une température de 40° ou 50° un mélange

de 1 volume d'essence d'amande amère et de 20 volumes d'ammoniaque liquide :

$$\underbrace{3(C^{14}H^{6}O^{2})}_{\text{Essence d'amande amère.}} + 2AzH^{3} = 6HO + \underbrace{C^{42}H^{18}Az^{2}}_{\text{Hydrobenzamide.}}.$$

L'hydrobenzamide est insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool ; elle cristallise en octaèdres ou en prismes rhomboïdaux, insipides, fusibles à 110° et brûlant avec une flamme fuligineuse. Lorsqu'on la chauffe pendant quelque temps à 120°, elle éprouve une transformation moléculaire et se convertit en une base organique azotée, qui a reçu le nom d'*amarine*. L'hydrobenzamide, soumise à la distillation, donne une huile volatile et un alcaloïde nouveau, la *lophine* $C^{46}H^{17}Az$.

L'acide chlorhydrique transforme rapidement l'hydrobenzamide en chlorhydrate d'ammoniaque et en essence d'amande amère.

L'hydrobenzamide, traitée par une dissolution bouillante de potasse, se change en amarine.

Lorsqu'on fait fondre un mélange d'hydrobenzamide et de potasse caustique, la masse noircit, dégage de l'ammoniaque, de l'hydrogène carboné, et l'on obtient trois corps particuliers, dont la nature n'est pas encore bien connue :

1° Un liquide huileux indéterminé ;

2° Une matière solide, cristallisable, qui a pour formule $C^{22}H^{8}O^{8}$, et à laquelle on a donné le nom de *benzolone ;*

3° Une substance cristalline, la *benzostilbine* $C^{62}H^{8}O^{4}$ (M. Rochleder).

Amarine. — L'amarine est une base incolore, inodore, d'une saveur amère, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant. Elle se transforme par la distillation en une huile très volatile et en une substance appelée *pyrobenzoline* (M. Fownes).

Les sels d'amarine sont généralement peu solubles dans l'eau ; le *chlorhydrate d'amarine* $C^{42}H^{18}Az^{2},HCl$ cristallise en aiguilles brillantes. On l'obtient directement en traitant l'amarine par l'acide chlorhydrique.

Lophine. $C^{46}H^{17}Az$. — Cette base est cristallisable, incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, à peu près insoluble dans l'alcool, dans l'éther, soluble dans l'huile de pétrole et dans l'essence de térébenthine. Elle fond à 260° et peut distiller sans altération.

Le brôme paraît se combiner avec la lophine.

L'acide azotique bouillant la convertit en une substance cristalline qui a reçu le nom de *nitrilophyle.*

La lophine forme avec la plupart des acides des sels solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate de lophine* présente l'aspect de lamelles brillantes ; on le produit en traitant la lophine par l'acide chlorhydrique.

L'*azotate de lophine* $C^{46}H^{47}Az,AzO^5,3HO$ est cristallin.

Benzhydramide. — Lorsqu'on traite l'essence d'amande amère brute par l'ammoniaque caustique, on produit un corps isomère avec l'hydrobenzamide, et qui a été nommé *benzhydramide*. On obtient, en outre, deux autres corps azotés, l'*azobenzoïle* et l'*azotite benzoïlique*.

La benzhydramide cristallise en aiguilles brillantes, fusibles, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et très solubles dans l'éther.

L'acide chlorhydrique transforme la benzhydramide en acide cyanhydrique, en chlorhydrate d'ammoniaque et en essence d'amande amère.

Azotite benzoïlique. — Ce corps est blanc pulvérulent, fusible, insoluble dans l'éther et à peu près insoluble dans l'alcool.

L'azotite benzoïlique, soumis à la distillation, donne de la lophine et un produit nouveau, l'*amarone* $C^{32}H^{44}Az$.

Amarone. $C^{32}H^{11}Az$. — L'amarone cristallise en aiguilles fines, insipides et inodores, fusibles à 233°, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'acide sulfurique, qui prend à leur contact une belle couleur rouge.

Dibenzoïlimide. — L'ammoniaque, en réagissant sur l'essence d'amande amère brute, donne naissance à un produit cristallisable, qui a été nommé *dibenzoïlimide*.

La dibenzoïlimide est soluble dans l'alcool, dans l'esprit de bois, insoluble dans l'éther, inattaquable par l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique dissout la dibenzoïlimide en prenant une belle teinte rouge (M. Robson).

ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ ET DU SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE.

HYDRURE DE SULFOBENZOÏLE. $C^{14}H^6S^2$. — HYDRURE DE SULFAZOBENZOÏLE. — SULFHYDRATE D'AZOBENZOÏLE.

Hydrure de sulfobenzoïle. — Lorsqu'on traite l'hydrobenzamide par l'hydrogène sulfuré, ou lorsqu'on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque à une dissolution d'essence d'amande amère dans l'alcool, on obtient un corps nommé *hydrure de sulfobenzoïle*, et qui a pour formule $C^{14}H^6S^2$.

L'hydrure de sulfobenzoïle est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther ; il se ramollit à 95°. Quand on le

décompose par la distillation, il donne naissance à deux produits pyrogénés, le *stilbène* et le *thionessale*. L'hydrure de sulfobenzoïle peut être considéré comme de l'essence d'amande amère, dont les 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de soufre.

On a proposé de donner à l'hydrure de sulfobenzoïle le nom de *sulfobenzoïne*, et de doubler sa formule, qui deviendrait alors $C^{28}H^{12}S^4$. Le soufre remplacerait dans ce composé l'oxygène de la benzoïne.

Benzoïnène ou *stilbène*. $C^{28}H^{12}$ (Laurent). — Ce corps se produit dans la distillation de l'hydrure de sulfobenzoïle $C^{28}H^{12}S^4$ (sulfure de benzoïnène).

Il est solide, incolore, assez soluble dans l'alcool bouillant, très peu soluble dans l'alcool froid. Il fond vers 115° et bout à 292°.

Traité par l'acide chromique, le benzoïnène régénère l'essence d'amande amère.

Soumis à l'influence du chlore, il donne quatre nouveaux composés :

Le chlorure de stilbène α.	$C^{28}H^{12}Cl^2$.
Le chlorure de stilbène β.	
Le chlorure de stilbène chloré . .	$C^{28}H^{11}Cl,Cl^2$.
Et un chlorure huileux.	

Le *chlorure de stilbène* α est très peu soluble dans l'éther ; il cristallise en prismes obliques à base rectangulaire.

Le *chlorure de stilbène* β forme des tables rectangulaires ou octogonales transparentes, très solubles dans l'alcool et surtout dans l'éther.

Le *chlorure de stilbène chloré* cristallise sous forme de paillettes blanches et opaques ; il fond à 85°.

Les trois composés précédents, traités à chaud par une solution de potasse, donnent du stilbène chloré $C^{28}H^{11}Cl$.

Il existe deux modifications isomériques du stilbène chloré qui, toutes deux, sont volatiles sans décomposition et se combinent avec le brôme. Le brôme s'unit au stilbène et forme un composé pulvérulent, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, qui a pour formule $C^{28}H^{12}Br^2$.

Le stilbène, traité par l'acide azotique, donne du stilbène nitré $C^{28}H^{11}(AzO^4)$ et un acide légèrement jaunâtre, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, volatil sans décomposition et qui a reçu le nom d'*acide nitrostilbique*.

Si l'action de l'acide azotique est prolongée, il se forme du stilbène binitré $C^{28}H^{10}(AzO^4)^2$.

Thionessale. $C^{26}H^9S$. — Ce corps se produit avec le stilbène dans la distillation de l'hydrure de sulfobenzoïle. Le thionessale est incolore, inodore ; il cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 178°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'huile de pétrole. Il brûle avec une flamme rougeâtre, fuligineuse. Le brôme attaque le thionessale et donne

le *thionessale bibromé* $C^{26}H^{7}Br^{2}S$, qui est solide, pulvérulent, presque insoluble dans l'alcool, l'éther et l'huile de pétrole, fusible à une haute température et volatil sans décomposition.

L'acide azotique transforme le thionessale en *thionessale binitré* $C^{26}H^{7}(AzO^{4})^{2}S$, jaune clair, pulvérulent, fusible.

Le stilbène et le thionessale sont presque toujours accompagnés d'un corps qu'on a nommé le *picryle* $C^{12}H^{15}AzO^{4}$. Le picryle est incolore, inodore, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther. Son point de fusion est peu élevé ; il se combine avec le brôme et le chlore. L'acide azotique le transforme en une matière jaune cristalline, très peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther.

Hydrure de sulfazobenzoïle. — Ce corps se produit ordinairement en petites quantités dans la préparation de l'hydrure de sulfobenzoïle. Il se dépose en lamelles cristallines, lorsqu'on laisse évaporer spontanément sa dissolution alcoolique ; il est incolore, transparent ; il fond vers 125° (Laurent).

Sulfhydrate d'azobenzoïle. — Un mélange formé de 1 volume d'essence d'amande amère, 1 volume de sulfhydrate d'ammoniaque et 1 volume d'ammoniaque, abandonné pendant six mois à lui-même, puis bouilli avec un peu d'éther, laisse déposer une poudre blanche de sulfhydrate d'azobenzoïle. Ce composé est inodore, presque insoluble dans l'alcool, un peu soluble dans l'éther bouillant. (M. Laurent.)

SULFOCYANURE DE BENZOÏLE.

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de sulfure de carbone, d'ammoniaque et d'essence d'amande amère, il se dépose après quelque temps, dans la liqueur, des cristaux grenus de *sulfocyanure de benzoïle*. On purifie ces cristaux en les comprimant dans du papier joseph et en les lavant avec de l'éther.

Le sulfocyanure de benzoïle est inodore, d'une saveur amère, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il colore en rouge de sang le perchlorure de fer. (M. Quadrat.)

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE.

Le perchlorure de phosphore, mis en contact avec l'essence d'amande amère, produit une réaction des plus vives. Il se forme de l'oxychlorure de phosphore et un corps nouveau appelé *chlorobenzol*, qui représente l'essence d'amande amère dont les 2 équivalents d'oxygène ont été remplacés par 2 équivalents de chlore (M. Cahours).

Le *chlorobenzol* $C^{14}H^{6}Cl^{2}$ est limpide, incolore ; son odeur, assez faible à froid, devient forte et pénétrante dès qu'on l'échauffe un peu ; sa vapeur est très irritante ; il bout à 206°. Sa densité est 1,245 à la température de 16° : il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium l'attaque vivement en donnant naissance à du chlorure de potassium et à un produit blanc nacré, le *sulfobenzol* $C^{14}H^{6}S^{2}$, qui est isomérique avec l'hydrure de sulfobenzoïle.

Le sulfobenzol est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant ; il fond à la température de 64°, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline ; il bout à une température beaucoup plus élevée en se colorant et éprouvant une décomposition partielle. L'acide azotique, même étendu, l'attaque avec violence en donnant naissance à de l'acide sulfurique et à une matière cristallisée en écailles jaunes brillantes, solubles dans les alcalis.

ACIDE FORMOBENZOÏLIQUE. $C^{16}H^{7}O^{5}HO = C^{2}HO^{3},C^{14}H^{6}O^{2},HO$.

C^{16}	1200,00		63,15
H^{7}	87,50		4,60
O^{5}	500,00		26,31
HO	112,50		5,94
	1900,00		100,00

L'essence d'amande amère se combine avec différents acides pour former des acides doubles ; l'acide formobenzoïlique est une combinaison de cette espèce.

Lorsque l'acide formique est à l'état naissant, il s'unit à l'essence d'amande amère, et produit l'acide formobenzoïlique (M. Winckler). On prépare ordinairement l'acide formobenzoïlique en traitant l'essence brute d'amande amère par l'acide chlorhydrique.

On sait que l'essence d'amande brute contient de l'acide cyanhy-

drique. Cet acide se transforme en acide formique et en ammoniaque sous l'influence de l'acide chlorhydrique :

$$HC^2Az + 4HO = AzH^3,HO,C^2HO^3.$$

(M. Pelouze.)

Il est donc facile de comprendre la production de l'acide formobenzoïlique, en traitant l'essence d'amande brute par l'acide chlorhydrique.

L'acide formobenzoïlique est blanc, cristallin, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il fond à une basse température et dégage en se volatilisant une odeur agréable de fleurs.

Lorsqu'on le traite par le peroxyde de manganèse, il donne de l'essence d'amande amère et de l'acide carbonique.

Le *formobenzoïlate de baryte* $BaO,C^2HO^3,C^{14}H^6O^2$, est cristallin, soluble dans l'eau et l'alcool.

Le *formobenzoïlate d'argent* est blanc, soluble dans l'eau et cristallisable.

BENZOATE D'HYDRURE DE BENZOÏLE. $C^{14}H^5O^3,2(C^{14}H^6O^2.HO)$.

Ce composé, qui a été découvert par MM. Boutron et Robiquet, peut être considéré comme une combinaison d'acide benzoïque et d'essence d'amande amère hydratée ; on l'obtient en faisant passer du chlore humide dans l'essence d'amande amère. Il cristallise en prismes à base carrée, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles et volatils sans décomposition.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE.

HYDRURE DE NITROBENZOÏLE. $C^{14}H^5(AzO^4)O^2$.

L'acide azotique monohydraté attaque vivement l'essence d'amande amère et la convertit en acide nitrobenzoïque.

Quand on arrête la réaction en ajoutant de l'eau dans la liqueur, on obtient une huile jaunâtre, qui se solidifie au bout de quelque temps. Ce produit a reçu le nom d'*hydrure de nitrobenzoïle*. On le purifie en l'exprimant sur du papier et en le lavant avec de l'eau froide.

L'hydrure de nitrobenzoïle est incolore, inodore, fusible et volatil. Il prend feu à une température élevée et brûle avec une flamme fuligineuse. Il se dissout dans l'eau, l'alcool, l'éther, et dans la plupart des acides minéraux. Lorsqu'on le soumet à l'action d'un oxydant énergique, il se transforme en acide nitrobenzoïque. Le chlore l'attaque, sous l'influence de la radiation solaire, et produit du *chlorure de benzoïle nitré* $C^{14}H^4(AzO^4)O^2,Cl$.

Le chlorure de benzoïle nitré est un liquide jaunâtre, insoluble dans l'eau et plus dense que ce liquide. Il bout entre 265° et 268°, et s'altère peu à peu au contact de l'air humide en donnant de l'acide chlorhydrique et de beaux cristaux d'acide nitrobenzoïque.

L'ammoniaque réagit sur le chlorure de benzoïle nitré, et forme de la *nitrobenzamide* $C^{14}H^{6}Az^{2}O^{6}$.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une dissolution alcoolique d'hydrure de nitrobenzoïle, la liqueur se trouble et dépose une poudre grisâtre qui a la formule suivante : $C^{14}H^{5}(AzO^{4})S^{2}$. Ce corps a été nommé *hydrure de sulfobenzoïle nitré*.

L'hydrure de sulfobenzoïle nitré est insoluble dans les dissolvants ordinaires. Il fond dans l'eau bouillante et communique à la vapeur d'eau une odeur alliacée très désagréable.

Les bisulfites alcalins donnent, avec l'hydrure de nitrobenzoïle, des combinaisons solubles dans l'eau.

La potasse transforme l'hydrure de nitrobenzoïle en nitrobenzoate de potasse. (M. Bertagnini, M. Cahours.)

BENZOÏNE. $C^{14}H^{6}O^{2}$.

C^{14}	1050,00	79,24
H^{6}	75,00	5,66
O^{2}	200,00	15,10
	1325,00	100,00

Ce corps, découvert par MM. Robiquet et Boutron, est isomérique avec l'essence d'amande amère; quelques chimistes doublent sa formule et la représentent par $C^{28}H^{12}O^{4}$.

Propriétés.

La benzoïne cristallise en prismes incolores, transparents; elle n'a ni odeur ni saveur; elle est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Elle se dissout dans l'alcool et dans l'acide sulfurique concentré. Elle fond à 120°, prend feu au contact des corps en ignition et brûle avec une flamme fuligineuse.

Lorsqu'on la fait passer à travers un tube de porcelaine rouge, elle éprouve une transformation isomérique, et donne naissance à de l'essence d'amande amère. Ainsi l'essence d'amande amère peut être transformée en benzoïne, et celle-ci à son tour peut, en subissant une nouvelle transformation isomérique, redevenir essence d'amande amère. Traitée par le chlore, la benzoïne ne se comporte pas comme l'essence d'amande amère; elle perd 1 équivalent d'hydrogène et forme un nouveau corps $C^{14}H^{5}O^{2}$, qui est le *benzyle*. Ce corps a, comme on le voit, la composition

du radical hypothétique auquel on a donné le nom de benzoïle, mais il ne reproduit aucune des combinaisons benzoïques : aussi le représente-t-on souvent par la formule $C^{28}H^{10}O^4$.

L'acide azotique bouillant convertit aussi la benzoïne en benzyle.

La benzoïne, chauffée en présence d'une dissolution alcoolique de potasse, se transforme en benzilate de potasse :

$$\underbrace{2(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Benzoïne.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{28}H^{11}O^5}_{\text{Benzilate de potasse.}} + 2H.$$

La potasse en fusion attaque la benzoïne, dégage de l'hydrogène et produit du benzoate de potasse.

$$\underbrace{2(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Benzoïne.}} + 2(KO,HO) = \underbrace{2(KO,C^{14}H^5O^3)}_{\text{Benzoate de potasse.}} + 4H.$$

Benzoïnamide, *azobenzoïne*. $C^{42}H^{18}Az^2$. — Cette substance s'obtient en exposant à une douce chaleur un mélange de benzoïne et d'ammoniaque. Elle est blanche et soyeuse, presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle est isomérique avec l'hydrobenzamide et la benzhydramide. (M. Laurent.)

Benzoïnam. $C^{28}H^{12}AzO$. — Ce corps se forme lorsqu'on abandonne pendant plusieurs mois un mélange de benzoïne, d'alcool absolu et d'ammoniaque.

Le benzoïnam est cristallin, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide sulfurique, l'alcool, l'éther, et l'huile de pétrole. (M. Laurent.)

Benzyle. — Le benzyle est solide, jaune, insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, volatil sans décomposition ; il cristallise en prismes à six pans.

Lorsqu'on le traite par une dissolution alcoolique de potasse, il donne naissance à un sel qui contient un acide particulier nommé *acide benzilique*. Cet acide a pour formule $C^{28}H^{11}O^5,HO$. On voit que la réaction de la potasse sur 2 équivalents de benzyle a déterminé la fixation de 2 équivalents d'eau.

L'*acide benzilique* présente, du reste, une grande analogie avec l'acide benzoïque : il cristallise en rhomboèdres transparents, incolores et d'un grand éclat, ou en longues aiguilles prismatiques, peu solubles dans l'eau à froid, plus solubles dans l'eau bouillante. Il fond à 120° et n'est pas volatil.

L'action du perchlorure de phosphore sur l'acide benzilique donne un composé chloré, le *chlorure de benzyle* $C^{28}H^{10}O^4,Cl$.

Le chlorure de benzyle est un liquide incolore, doué d'une odeur forte, plus pesant que l'eau et bouillant vers 270°. Il s'altère promptement au contact de l'air en donnant de l'acide benzilique et de l'acide chlorhydrique. (M. Cahours.)

Hydrobenzyle. $C^{28}H^{12}O^{2}$. — Ce corps prend naissance dans l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le benzyle. Il est cristallin, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide sulfurique, et insoluble dans l'eau. Il fond à 42° et distille sans altération. (MM. Laurent et Zinin.)

Cyanobenzyle. $C^{28}H^{10}O^{4}(CyH)^{2}$. — Le cyanobenzyle forme des tables rhomboïdales d'une blancheur éclatante, solubles dans l'alcool, fusibles et décomposables par l'action de la chaleur. On l'obtient en ajoutant de l'acide cyanhydrique anhydre dans une dissolution alcoolique de benzyle. (M. Zinin.)

L'ammoniaque, en réagissant sur le benzyle, produit trois corps :

L'*imabenzyle* $C^{28}H^{11}AzO^{2}$, fusible à 140°, très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La *benzilimide* $C^{28}H^{11}AzO^{2}$, fusible à 130°, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que l'imabenzyle.

Le *benzilam* $C^{28}H^{9}Az$, fusible à 101°, très soluble dans l'alcool et dans l'éther : il distille sans altération. (MM. Laurent et Zinin.)

Préparation.

On prépare la benzoïne en soumettant l'essence brute d'amande amère à l'action de la potasse, du carbonate de baryte, du sulfure ou du cyanure de potassium.

Lorsqu'après avoir ajouté à un mélange d'essence d'amande amère et de potasse quelques gouttes d'acide cyanhydrique, on le chauffe à 70°, la production de la benzoïne est beaucoup plus rapide. (M. Zinin.)

ACIDE BENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{14}H^{5}O^{3}$.

C^{14}	1050,00	74,33
H^{5}	62,50	4,42
O^{3}	300,00	21,25
	1412,50	100,00

Cet acide a été découvert par M. Gerhardt.

Propriétés.

L'acide benzoïque anhydre cristallise en prismes obliques, fusibles à 42°, volatils sans décomposition, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. La dissolution d'acide benzoïque anhydre, nouvellement préparée, est neutre aux papiers réactifs.

L'eau bouillante convertit lentement l'acide benzoïque anhydre en acide benzoïque hydraté. Cette transformation est accélérée par la présence des alcalis.

L'acide benzoïque anhydre, traité par une dissolution chaude d'ammoniaque caustique, donne du benzoate d'ammoniaque et de la benzamide.

Lorsqu'on fait réagir de l'aniline sur l'acide benzoïque anhydre, on obtient de la benzanilide.

Préparation.

On prépare l'acide benzoïque anhydre en chauffant à 130° un mélange formé d'équivalents égaux de chlorure de benzoïle et de benzoate de soude desséché. Il se produit du chlorure de sodium et de l'acide benzoïque. En traitant alors la masse par de l'eau froide, qui dissout le chlorure de sodium, on isole l'acide benzoïque anhydre.

L'oxalate de potasse, soumis à l'action du chlorure de benzoïle, donne aussi de l'acide benzoïque anhydre.

Le même acide prend encore naissance dans l'action de l'oxychlorure et du perchlorure de phosphore sur le benzoate de soude.

ACIDE NITROBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{3}$.

L'acide nitrobenzoïque anhydre est blanc, fusible, à peu près insoluble dans l'alcool et l'éther. Il s'hydrate promptement au contact de l'eau. Pour l'obtenir, on chauffe à 150°, dans un petit ballon de verre, un mélange formé de 8 parties de nitrobenzoate de soude desséché et de 1 partie d'oxychlorure de phosphore. Lorsque toute odeur de chlorure de benzoïle nitré a disparu, on lave rapidement la masse avec de l'eau froide. L'acide nitrobenzoïque forme le résidu. (M. Gerhardt.)

ACIDE BENZONITROBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{28}H^{9}(AzO^{4})O^{6}=C^{14}H^{5}O^{3},C^{14}H^{4}(Az^{4})O^{3}$.

L'acide benzonitrobenzoïque anhydre est fusible, soluble dans l'alcool et cristallisable. On le prépare en chauffant légèrement un mélange formé de 5 parties de chlorure de benzoïle et de 7 parties de nitrobenzoate de soude desséché. Le produit ainsi obtenu est traité par l'eau chaude qui enlève le chlorure de sodium et laisse l'acide benzonitrobenzoïque pour résidu. Cet acide est lavé au carbonate de soude et soumis à la dessiccation ; on le reprend ensuite par l'alcool qui le laisse déposer, par le refroidissement, à l'état cristallin. (M. Gerhardt.)

ACIDE ACÉTOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{18}H^{8}O^{6} = C^{4}H^{3}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$

Cet acide est liquide, oléagineux, d'une odeur agréable de vin d'Espagne. Il bout à 150° et se décompose à une température plus élevée, en donnant de l'acide acétique anhydre. Les alcalis le transforment rapidement en acétate et en benzoate alcalins.

On obtient l'acide acétobenzoïque en traitant le benzoate de soude desséché par le chlorure d'acétyle. (M. Gerhardt.)

ACIDE VALÉROBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{24}H^{14}O^{6} = C^{10}H^{9}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.

L'acide valérobenzoïque est liquide, oléagineux, très réfringent, plus dense que l'eau, d'une odeur agréable de pomme. Sa vapeur irrite vivement les yeux. Il se décompose vers 250°, en acide valérique et en acide benzoïque anhydres. Les alcalis le transforment en valérate et en benzoate alcalins. On le produit en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur le valérate de potasse. (M. Chiozza.)

ACIDE PÉLARGOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{32}H^{22}O^{6} = C^{18}H^{17}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.

Cet acide est liquide, oléagineux, plus dense que l'eau. Il se congèle à quelques degrés au-dessous de zéro. Lorsqu'on le soumet à l'action d'une température graduellement croissante, il répand d'abord des vapeurs âcres, puis se dédouble en acide benzoïque et en acide pélargonique anhydres. Les alcalis le décomposent en benzoate et en pélargonate alcalins.

On le prépare comme l'acide valérobenzoïque anhydre.

(M. Chiozza.)

ACIDE OENANTHYLOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{28}H^{18}O^{16} = C^{14}H^{13}O^{13},C^{14}H^{5}O^{3}$.

L'acide œnanthylobenzoïque est huileux, d'une odeur désagréable, d'une densité égale à 1,04. L'ammoniaque le transforme en un mélange d'œnanthylamide et de benzoate d'ammoniaque. On obtient l'acide œnanthylobenzoïque anhydre en décomposant l'œnanthylobenzoate de potasse par le chlorure de benzoïle. (MM. Chiozza et Malerba.)

ACIDE MIRISTOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{42}H^{32}O^{6} = C^{28}H^{27}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.

Cet acide cristallise en lamelles brillantes, d'une odeur agréable et peu solubles dans l'éther. Il fond à 38°.

L'acide miristobenzoïque anhydre se produit quand on met en contact le chlorure de benzoïle et l'œnanthylate de potasse.

(MM. Chiozza et Malerba.)

ACIDE SALICYLOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{28}H^{10}O^{8} = C^{14}H^{5}O^{5},C^{14}H^{5}O^{3}$.

L'acide salicylobenzoïque anhydre est amorphe, soluble dans l'éther, décomposable par l'eau bouillante en un mélange d'acide benzoïque et d'acide salicylique.

On obtient l'acide salicylobenzoïque anhydre en chauffant un mélange de salicylate de soude et de chlorure de benzoïle. (M. Gerhardt.)

ACIDE CINNAMOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{32}H^{12}O^{6} = C^{18}H^{7}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.

L'acide cinnamobenzoïque présente l'aspect d'une huile grasse, à peu près incolore et inodore. Cet acide s'hydrate lentement au contact de l'air humide. Les alcalis le transforment en benzoate et en cinnamate alcalins. On le prépare en faisant réagir 7 parties de chlorure de benzoïle sur 10 parties de cinnamate de potasse desséché. (M. Gerhardt.)

ACIDE CUMINOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{34}H^{16}O^{6} = C^{20}H^{11}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.

Cet acide est huileux, incolore et inodore. Sa densité, prise à 23°, est 1,115. Il répand, lorsqu'on le chauffe, des vapeurs âcres et irritantes.

L'acide cuminobenzoïque s'altère lentement au contact de l'air. Les alcalis le convertissent en un mélange de benzoate et de cuminate alcalins.

L'action de l'ammoniaque sur l'acide cuminobenzoïque donne de la cuminamide et du benzoate d'ammoniaque. Il se produit parfois aussi dans cette réaction une certaine quantité de benzamide.

On prépare l'acide cuminobenzoïque anhydre en faisant réagir à une douce chaleur 15 parties de chlorure de benzoïle sur 20 parties de cuminate de soude desséché. Il se forme du chlorure de sodium et de l'acide cuminobenzoïque anhydre que l'on isole en traitant ce mélange par l'eau chaude, qui dissout seulement le chlorure de sodium. Après avoir lavé l'acide cuminobenzoïque avec une dissolution étendue de carbonate de soude, on le reprend par l'éther, qui, en s'évaporant, le dépose à l'état de pureté. (M. Gerhardt.)

ACIDE BENZOÏQUE HYDRATÉ. $C^{14}H^{5}O^{3},HO$.

C^{14}	1050,00	68,85
H^{5}	62,50	4,09
O^{3}	300,00	19,67
HO	112,50	7,39
	1525,00	100,00

Propriétés.

L'acide benzoïque hydraté est blanc, solide; il cristallise en aiguilles hexagonales. Il est inodore à l'état de pureté, mais lorsqu'on l'a retiré du benjoin, il conserve souvent une odeur balsamique; il rougit la couleur du tournesol; il entre en fusion à 120° et se sublime en partie à 145°. Il bout à 239°. Sa vapeur a une densité égale à 4,26, qui correspond à 4 volumes ou 1 équivalent d'acide. Il exige pour se dissoudre 200 parties d'eau froide et 25 parties d'eau bouillante; il est très soluble dans l'alcool

et l'éther. Sa saveur est brûlante et rappelle celle des huiles essentielles; il est très inflammable. Lorsqu'on le fait passer en vapeur sur de la pierre ponce chauffée au rouge, il se dédouble en acide carbonique et en benzine :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}.$$

(MM. Barreswil et Boudault.)

La même décomposition s'opère quand on distille l'acide benzoïque sur de la chaux ou de la baryte caustique (Mitscherlich), ou bien encore lorsqu'on fait traverser aux vapeurs de cet acide un tube de terre porté au rouge et rempli de fer en tournure. (M. d'Arcet.)

Le chlore attaque l'acide benzoïque, sous l'influence de la radiation solaire, et donne trois acides chlorés qui ont pour formules :

$$C^{14}H^4ClO^3,HO;$$
$$C^{14}H^3Cl^2O^3,HO;$$
$$C^{14}H^2Cl^3O^3,HO.$$

(M. Stenhouse.)

L'acide benzoïque, chauffé en présence du perchlorure de phosphore, se convertit en chlorure de benzoïle. (M. Cahours.)

Le perchlorure d'antimoine transforme l'acide benzoïque en *acide chlorobenzoïque* $C^{14}H^4ClO^3,HO$.

L'acide benzoïque, traité par l'acide sulfurique anhydre, se change en *acide sulfobenzoïque*, qui a pour formule $C^{14}H^4O^2,(SO^3)^2,HO$. (M. Mitscherlich.)

L'acide azotique peut, en réagissant sur l'acide benzoïque, produire l'*acide nitrobenzoïque* $C^{14}H^4(AzO^4)O^3,HO$, et un autre acide, l'*acide binitrobenzoïque* $C^{14}H^3(AzO^4)^2O^3,HO$.

Préparation.

On prépare l'acide benzoïque hydraté par plusieurs procédés :

1° L'essence d'amande amère, soumise à des influences oxydantes, ou exposée pendant longtemps à l'air, se transforme en acide benzoïque hydraté : $C^{14}H^6O^2 + O^2 = C^{14}H^5O^3,HO$.

2° Le chlorure de benzoïle, traité par la potasse, donne du benzoate de potasse dont on peut retirer l'acide benzoïque.

3° La résine du benjoin contient de l'acide benzoïque tout formé ; on peut en retirer cet acide par deux procédés différents : dans le premier procédé, on introduit la résine dans une capsule que l'on recouvre d'un dôme de carton ; en échauffant la capsule avec précaution, l'acide benzoïque se volatilise et vient se déposer en beaux cristaux nacrés sur les parois du dôme (Pl. LII).

Comme, dans cette distillation, on produit une certaine quantité d'huile empyreumatique qui colore les cristaux d'acide benzoïque, on fixe habituellement sur la capsule une feuille de papier non collé ; l'huile empyreumatique est retenue par le papier, tandis que les vapeurs d'acide benzoïque le traversent et donnent, par leur condensation sur le dôme, des cristaux parfaitement purs.

Ce procédé permet de retirer environ 4 pour 100 d'acide benzoïque de la résine de benjoin.

4° Pour extraire l'acide benzoïque du benjoin, on suit quelquefois un autre procédé, qui est fondé sur la solubilité du benzoate de chaux dans l'eau. On fait bouillir du benjoin pendant quelques heures avec un lait de chaux ; on filtre et l'on précipite la liqueur par de l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque brut ainsi obtenu est purifié par la distillation ou par des cristallisations réitérées.

5° L'acide hippurique, que l'on trouve principalement dans l'urine des herbivores, se transforme facilement, sous l'influence des acides, en sucre de gélatine et en acide benzoïque :

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Acide hippurique.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{5}O^{3},HO}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Sucre de gélatine.}}.$$

L'acide benzoïque peut encore être préparé en faisant bouillir la dissolution d'acide hippurique avec de l'acide sulfurique et du bi-oxyde de manganèse. (Voy. ACIDE HIPPURIQUE.)

ACIDE BENZOÏQUE AMORPHE, ACIDE BENZO-ÉRÉSIQUE.

Les résines de tolu et de benjoin, traitées par l'acide azotique bouillant, donnent un acide benzoïque amorphe, de couleur jaune, d'une saveur acide et amère, qui fond à 113° et qui bout à 256°. Cet acide est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il forme avec les bases des sels moins solubles que les benzoates ordinaires. Lorsqu'on l'expose à une douce chaleur, sous l'influence de la radiation solaire, il se recouvre de cristaux blancs d'acide benzoïque ordinaire. Il donne le même acide quand on le soumet à la distillation. (M. E. KOPP.)

BENZOATES.

Les benzoates alcalins et celui de manganèse sont très solubles dans l'eau et cristallisables. Le benzoate de chaux exige environ 20 fois son poids d'eau pour se dissoudre. Les benzoates de plomb, de baryte et de strontiane sont à peu près insolubles dans l'eau froide. Le benzoate d'ammoniaque est déliquescent ; on l'emploie quelquefois, comme le succinate d'ammoniaque, pour précipiter les sels neutres de sesquioxyde de fer et

doser ce métal. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion, laisse dégager de l'eau, de l'ammoniaque, et une substance volatile, le *benzonitrile* $C^{14}H^5Az$, qui diffère du benzoate d'ammoniaque par 4 équivalents d'eau.

Les phénomènes que présente la distillation du benzoate de chaux ont été principalement étudiés par MM. Péligot, Mitscherlich et Chancel.

Quand on chauffe avec précaution le benzoate de chaux, il se transforme en carbonate de chaux et en *benzone* $C^{26}H^{10}O^2$.

On voit que la benzone se produit dans les mêmes circonstances que l'acétone, et que, semblable à cette dernière substance, elle diffère de l'acide qui lui a donné naissance par 2 équivalents d'acide carbonique.

Lorsqu'on distille le benzoate de chaux sur un excès de chaux, on obtient la benzine et un hydrocarbure qui a beaucoup d'analogie avec la naphtaline, dont il présente la composition, mais dont il diffère cependant par quelques propriétés.

Le benzoate de cuivre, soumis à la distillation, donne un composé blanc et cristallisable qui a pour formule $C^{14}H^5O^2$, et que l'on nomme *oxyde benzoïque*. Ce corps cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, fusibles à 70°, d'une odeur agréable. Traité par la potasse, il dégage de l'hydrogène et donne du benzoate de potasse. Le chlore le transforme en un composé ayant pour formule : $C^{28}H^9ClO^4$ (MM. Ettling et Stenhouse).

Voici les formules des benzoates les mieux connus :

Benzoates de potasse . .	$KO,C^{14}H^5O^3,HO.$
	$KO,(C^{14}H^5O^3)^2.$
Benzoate d'ammoniaque.	$AzH^3,HO,C^{14}H^5O^3.$
Benzoate de chaux. . . .	$CaO,C^{14}H^5O^3,4HO.$
Benzoate de cuivre . . .	$CuO,C^{14}H^5O^3,HO.$
Benzoate de plomb . . .	$PbO,C^{14}H^5O^3,HO.$
Benzoate d'argent. . . .	$AgO,C^{14}H^5O^3.$

Action du chlore sur le benzoate de potasse.

Lorsqu'on fait passer lentement un courant de chlore dans une solution de benzoate de potasse fortement alcaline, il se forme du chlorure de potassium, il se dégage de l'acide carbonique et l'on obtient un nouvel acide chloré, l'*acide nicéique monochloré*, qui ne diffère de l'acide phénique que par la substitution de 1 équivalent de chlore à 1 équivalent d'hydrogène et la fixation de 2 équivalents d'oxygène.

L'acide nicéique monochloré a pour formule : $C^{12}H^5ClO^4$. Il fond à 150° et bout à 215° ; sa densité est 1,29. Il forme des cristaux prismatiques groupés en choux-fleurs. M. Saint-Évre a obtenu l'*éther chloronicéique* et la *chloronicéamide*. L'acide chloronicéique, soumis à l'action de l'acide azotique fumant, donne naissance à deux produits :

1° A l'*acide chloronicéique nitrogéné* $C^{12}H^4(AzO^4)ClO^4$;

2° A un acide qui a pour formule $C^{10}H^4(AzO^4)ClO^4$.

Quand on distille le chloronicéate de baryte en présence d'un excès de baryte, il passe d'abord un liquide qui a pour formule $C^{10}H^{5}Cl$: c'est le *nicène monochloré*. En chauffant davantage, une décomposition secondaire se manifeste ; il passe à la distillation un corps qui se condense à l'état solide dans le col de la cornue et qui a pour formule $C^{20}H^{12}$. Cet hydrogène carboné a reçu le nom de *paranicène*.

Le nicène monochloré et le paranicène, traités par l'acide azotique fumant, sont transformés en nicène nitromonochloré et paranicène nitré. Ces deux corps, traités par le sulfhydrate d'ammoniaque, donnent la chloronicine et la paranicine.

La *chloronicine* $C^{10}H^{6}ClAz$ est un alcaloïde solide, soluble dans l'éther, dans les acides chlorhydrique, azotique, acétique, oxalique, étendus; précipitable par l'ammoniaque et les autres bases, mais dépourvu de toute réaction alcaline, altérable à l'air et à la lumière.

La *paranicine* $C^{20}H^{13}Az$ est un alcaloïde solide, sans réaction alcaline, soluble dans l'éther, donnant naissance à des sels solubles et cristallisables avec des acides chlorhydrique, azotique, acétique, étendus. L'ammoniaque la précipite de ses dissolutions sous la forme de flocons jaunes.

(M. Saint-Évre.)

ÉTHER BENZOÏQUE. $C^{18}H^{10}O^{4} = C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{5}O^{3}$.

C^{18}	1350,00	72,00
H^{10}	125,00	6,66
O^{4}	400,00	21,34
	1875,00	100,00

Propriétés.

L'éther benzoïque est liquide, incolore, oléagineux, insoluble dans l'alcool et l'éther, d'une densité égale à 1,053 ; sa densité de vapeur est 5,407 ; il bout à 209°.

Cet éther, soumis à l'influence du chlore, donne de l'éther chlorhydrique et du chlorure de benzoïle.

Préparation.

On peut préparer l'éther benzoïque : 1° en distillant un mélange formé de 4 parties d'alcool, de 2 parties d'acide benzoïque et de 11 parties d'acide chlorhydrique concentré ; 2° en chauffant légèrement un mélange à volumes égaux de chlorure de benzoïle et d'alcool absolu ; il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'éther benzoïque qu'on précipite en ajoutant de l'eau à la liqueur.

Il existe un *éther benzoïque de l'esprit de bois* ou *benzoate de méthylène*, qui a pour formule $C^2H^3O,C^{14}H^5O^3$. Cet éther s'obtient, soit en distillant un benzoate avec du sulfate de méthylène C^2H^3O,SO^3, soit en chauffant un mélange formé de 2 parties d'acide benzoïque, 1 partie d'acide sulfurique et 1 partie d'esprit de bois.

Le benzoate de méthylène est oléagineux, d'une odeur qui rappelle celle des amandes amères ; il est plus lourd que l'eau ; il bout à 108°. Sa densité de vapeur est égale à 4,75.

L'*éther benzoïque de l'huile de pomme de terre* ou *benzoate d'amylène* $C^{10}H^{11}O,C^{14}H^5O^3$ s'obtient en distillant 1 partie d'huile de pomme de terre et 2 parties d'acide sulfurique avec du benzoate de potasse. Cet éther est liquide et bout entre 252° et 254°.

BENZAMIDE. $C^{14}H^5O^2,AzH^2$.

C^{14}	1050,00	69,42
H^7	87,50	5,78
O^2	200,00	13,22
Az	175,00	11,58
	1512,50	100,00

La benzamide a été découverte par MM. Liebig et Wœhler.

Propriétés.

En admettant dans cette substance l'existence du composé AzH^2, qui paraît dans bien des cas se comporter comme un corps simple, et auquel on a donné le nom d'*amidogène*, la benzamide devient un amidure de benzoïle correspondant au chlorure.

On voit de plus que la benzamide ne diffère du benzoate d'ammoniaque $AzH^3,HO,C^{14}H^5O^3$ que par 2 équivalents d'eau, et qu'on peut, en conséquence, la considérer comme un véritable amide.

La benzamide cristallise en prismes droits rhomboïdaux, fusibles à 115°, volatils, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther ; elle est décomposée par les acides et les alcalis en acide benzoïque et en ammoniaque.

Le potassium, l'acide benzoïque anhydre et le chlorure de benzoïle, transforment la benzamide en benzonitrile.

Le brôme donne avec la benzamide un composé qui a pour formule $C^{14}H^5O^2,AzH^2,Br^3$.

L'oxyde de mercure produit avec la benzamide une combinaison cristalline $C^{14}H^4HgO^2,AzH^2$, qui a été nommée *benzamide mercurique* (M. Dessaignes).

Préparation.

On peut préparer la benzamide par différents procédés : on l'obtient ordinairement eu traitant le chlorure de benzoïle par l'ammoniaque $C^{14}O^5O^2Cl + AzH^3 = HCl + C^{14}H^5O^2,AzH^2$; elle prend aussi naissance par l'action de l'acide plombique sur l'acide hippurique.

ACIDE BENZAMIQUE. $C^{14}H^6AzO^3,HO$.

C^{14}	1050,00	61,31
H^6	75,00	4,37
Az	175,00	10,21
O^3	300,00	17,51
HO	112,50	6,60
	1712,50	100,00

Propriétés.

L'acide benzamique présente l'aspect de mamelons blancs, qui sont inodores, fusibles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution aqueuse d'acide benzamique s'altère lentement au contact de l'air et dépose une substance résineuse de couleur brune. Le chlore y produit un précipité amorphe qui se dissout dans l'alcool avec une couleur violette.

L'acide sulfurique et l'acide azotique donnent avec l'acide benzamique des combinaisons cristallisables. Nous indiquons ici les formules de ces composés :

$C^{14}H^6AzO^3,SO^3,3HO$.
$C^{14}H^6AzO^3,AzO^5,2HO$.
(M. Gerland.)

Quand on traite l'acide benzamique par l'acide azotique bouillant, il se convertit en acide carbazotique.

Les *benzamates alcalins* sont solubles dans l'eau et l'alcool.

Le benzamate d'argent $AgO,C^{14}H^6AzO^3$ est blanc et amorphe au moment où il vient de se former, mais il se convertit peu à peu en une poudre cristalline.

Préparation.

L'acide benzamique se prépare en faisant bouillir une dissolution alcoolique de nitrobenzoate d'ammoniaque saturée d'hydrogène sulfuré. La liqueur verdit, se trouble et dépose du soufre. On la filtre, et après l'avoir évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, on y verse de l'acide acétique, qui met en liberté l'acide benzamique. (M. Zinin.)

BENZONITRILE. $C^{14}H^5Az$.

C^{14}	1050,00	81,55
H^5	62,50	4,85
Az	175,00	13,60
	1287,50	100,00

Ce composé est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 191°. Sa densité de vapeur est 3,61. La formule $C^{14}H^5Az$ représente 4 volumes de vapeur de benzonitrile. Les acides et les alcalis hydratés transforment le benzonitrile en benzoate d'ammoniaque en fixant 4 équivalents d'eau :

$$C^{14}H^5Az + 4HO = AzH^3,HO,C^{14}H^5O^3.$$

Le benzonitrile, mis en contact avec l'hydrogène sulfuré, en absorbe 2 équivalents et forme un composé nouveau, la *benzamide sulfurée* $C^{14}H^5Az,2HS$, qui cristallise en longues aiguilles d'un jaune de soufre présentant un aspect satiné (M. Cahours).

L'acide azotique fumant convertit le benzonitrile en *benzonitrobenzile* $C^{14}H^4(AzO^4)Az$.

Le benzonitrobenzile cristallise en aiguilles soyeuses, incolores, solubles dans l'eau bouillante et dans les acides.

Le benzonitrile s'obtient ordinairement :

1° Par la distillation du benzoate d'ammoniaque seul ou en présence de la baryte ;

2° Par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur le benzoate d'ammoniaque ou sur la benzamide ;

3° Par l'action du perchlorure de phosphore sur la benzamide.

BENZIMIDE. $C^{28}H^{11},AzO^4$.

Cette substance, découverte par M. Laurent, est au benzoate acide d'ammoniaque ce que le benzonitrile est au benzoate neutre d'ammoniaque. On la rencontre dans l'essence d'amande amère brute.

La benzimide est blanche, pulvérulente, fusible, peu soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique la dissout en la colorant en bleu.

Lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique, elle donne du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'essence d'amande amère.

BENZONE. $C^{26}H^{10}O^{2}$.

C^{26}	1950,00	85,71
H^{10}	125,00	5,49
O^{2}	200,00	8,80
	2275,00	100,00

La benzone est solide, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther ; elle cristallise en gros prismes transparents de 2 à 3 centimètres de longueur et d'une teinte légèrement ambrée. Elle fond à 46° en une huile épaisse qui se solidifie par l'agitation ; elle entre en ébullition à 315°, et distille complétement et sans altération à cette température. Sa vapeur brûle avec une flamme éclairante et a une odeur éthérée agréable. A chaud, l'acide azotique fumant l'attaque et la transforme en un corps huileux épais, restant longtemps liquide, soluble dans l'éther et se déposant de sa solution éthérée sous la forme d'une poudre cristalline, légèrement jaunâtre. Ce corps est la *benzone binitrée* $C^{26}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{2}$. Traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, la benzone binitrée donne un alcaloïde, la *flavine*, qui a pour formule : $C^{26}H^{12}Az^{2}O^{2}$.

Sous l'influence de la chaux potassée, la benzone donne, à une température voisine de 260°, du benzoate de potasse et de la benzine, sans dégager de l'hydrogène.

On obtient la benzone en distillant le benzoate de chaux.

(MM. Péligot, Mitscherlich et Chancel.)

BENZINE. $C^{12}H^{6}$.

C^{12}	900,00	92,30
H^{6}	75,00	7,70
	975,00	100,00

On donne souvent à cette substance le nom de *benzène*, *benzole*, *phène*, etc.

Propriétés.

La benzine est limpide, incolore, d'une saveur sucrée, d'une odeur agréable et éthérée. Sa densité est égale à 0,85 ; sa densité de vapeur est égale à 2,378. Elle bout à 86°. Lorsqu'on l'expose à un froid de 0°, elle se solidifie en cristallisant ; elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois.

La benzine, traitée par le chlore, sous l'influence de la lumière solaire, donne naissance à du chlorure de benzine $C^{12}H^{6}Cl^{6}$. Ce composé cristal-

lise en prismes droits aplatis ; il fond à 140° et bout à 288°. Sa véritable formule paraît être $C^{12}H^3Cl^3,3HCl$; car, lorsqu'on le fait chauffer avec un alcali, il se décompose de la manière suivante :

$$C^{12}H^3Cl^3,3HCl + 3MO = 3HO + 3MCl + \underbrace{C^{12}H^3Cl^3}_{\text{Benzine trichlorée.}}$$

La benzine trichlorée est huileuse, incolore ; sa densité à 7° est égale à 1,447. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; elle bout à 210°. Sa densité de vapeur est 6,37.

Le brôme agit sur la benzine comme le chlore et donne naissance aux deux produits suivants :

$$C^{12}H^3Br^3,3HBr.$$
$$C^{12}H^3Br^3.$$

L'acide azotique fumant attaque la benzine et produit un composé azoté nommé *nitrobenzine* : $C^{12}H^5AzO^4$. (M. Mitscherlich.)

La nitrobenzine est liquide, d'une odeur de cannelle et d'amande amère. Sa densité à 15° est égale à 1,209. Elle bout à 213° ; sa densité de vapeur est 4,40. Elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on expose au froid la nitrobenzoïne, elle se solidifie en aiguilles cristallines. La nitrobenzine, soumise à l'influence de l'hydrogène naissant, se transforme en aniline :

$$\underbrace{C^{12}H^5AzO^4}_{\text{Nitrobenzine.}} + 6H = 4HO + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}}.$$

Cette réaction remarquable permet de constater la présence de la benzine, même lorsqu'elle est mélangée à un autre carbure d'hydrogène. On traite le mélange par l'acide azotique, il se produit de la nitrobenzine ; on met cette substance en présence de l'eau acidulée par l'acide sulfurique et du zinc en grenaille, il se forme de l'aniline qui jouit de la propriété de se colorer en pourpre violet sous l'influence du chlorure de chaux. (M. Hoffmann.)

L'acide sulfhydrique transforme très facilement la nitrobenzine en aniline. Il se dépose du soufre dans cette réaction :

$$C^{12}H^5AzO^4 + 6HS = C^{12}H^7Az + 6S + 4HO.$$

Quand on fait agir l'acide azotique fumant sur la nitrobenzine, on obtient la *binitrobenzine* $C^{12}H^4(AzO^4)^2$ qui est solide et cristallisable (M. Deville.)

La binitrobenzine, traitée par les ulmydrate d'ammoniaque, se convertit en *nitraniline*. (MM. Muspratt et Hoffmann.)

Si l'on prolonge l'action du sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient un nouvel alcaloïde, la *semibenzidame* (M. Zinin.)

La semibenzidame est brune, amorphe, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle s'altère promptement au contact de l'air.

La nitrobenzine, chauffée en présence d'une dissolution alcoolique de potasse, donne un corps particulier nommé *azobenzide* et qui a pour formule $C^{12}H^5Az$ (M. Mitscherlich). Il se produit en outre, dans cette réaction, de l'aniline et une substance cristallisable $C^{12}H^5AzO$, l'*azoxybenzide*. (M. Zinin.)

L'azobenzide se présente en cristaux rouges, qui fondent à 65°, se volatilisent à 193°, se dissolvent dans l'eau et l'alcool.

L'acide azotique monohydraté, en agissant sur l'azobenzide, donne naissance aux deux composés suivants :

L'azobenzide nitré. . . $C^{12}H^4(AzO^4)Az$.
L'azobenzide binitré. . $C^{12}H^3(AzO^4)^2Az$.

(M. Zinin.)

Le sulfhydrate d'ammoniaque transforme l'azobenzide binitré en une base organique nouvelle, la *diphénine* $C^{12}H^5Az^4$. (MM. Laurent et Gerhardt.)

Lorsqu'on fait agir l'acide sulfureux ou l'acide sulfhydrique sur l'azobenzide dissoute dans l'alcool ammoniacal, on obtient un alcali nommé *benzidine*, et qui a pour formule $C^{12}H^6Az$. (M. Zinin.)

La benzidine cristallise en paillettes d'un blanc argenté, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 108°. Elle forme avec les acides des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate de benzidine* $C^{12}H^6Az,HCl$, présente l'aspect de lames rhomboïdales incolores, qui sont insolubles dans l'éther, solubles dans l'eau, dans l'alcool et inaltérables au contact de l'air.

Le *sulfate de benzidine* $C^{12}H^6Az,SO^3,HO$, est blanc, pulvérulent, peu soluble dans l'eau et l'alcool. On l'obtient directement en versant de l'acide sulfurique dans une dissolution de benzidine.

L'azoxybenzide, traité par l'acide azotique, donne l'*azoxybenzide nitré* $C^{12}H^4(AzO^4)AzO$. (M. Zinin.)

La benzine, soumise à l'action de l'acide sulfurique anhydre, donne d'abord une substance cristalline neutre $C^{12}H^5SO^2$, la *sulfobenzine*, dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène de la benzine se trouve remplacé par 1 équivalent d'acide sulfureux. Il se produit en même temps dans cette réaction un acide *sulfobenzinique* $C^{12}H^6,(SO^3)^2$. Cet acide, en se combinant avec les bases, perd un équivalent d'eau ; les sulfobenzinates ont donc pour formule générale : $MO,C^{12}H^5S^2O^5$. (M. Mitscherlich.)

Les sulfobenzinates métalliques, distillés en présence de l'oxychlorure de phosphore, donnent le *chlorure de sulfobenzinile* $C^{12}H^5S^2O^4,Cl$.

Ce composé est liquide, oléagineux, incolore, d'une odeur prononcée d'amande amère. Sa densité, prise à 23°, est 1,378 ; il bout à 254°.

Les alcalis le transforment en chlorure et en sulfobenzinate alcalins.

L'ammoniaque le convertit en un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de *sulfobenzidilamide* $C^{12}H^5S^2O^4AzH^2$.

(MM. Gerhardt et Chancel.)

Préparation.

La benzine se produit en décomposant le benzoate de chaux par la chaleur (M. Péligot) ou en chauffant 1 partie d'acide benzoïque et 3 parties d'hydrate de chaux (Mitscherlich) : elle prend naissance dans la distillation d'un grand nombre de matières organiques, principalement dans celle des huiles grasses.

Le goudron retiré de la houille, dans la fabrication du gaz d'éclairage, contient une assez forte proportion de benzine ; mais cette substance s'y trouvant mélangée avec un grand nombre de matières étrangères, il est difficile de l'obtenir à l'état de pureté.

Pour y parvenir, on distille le goudron dans des cornues de fonte. On sépare, dans l'huile provenant de cette distillation, les parties les plus volatiles qui, agitées successivement avec de l'acide sulfurique affaibli, de l'eau et une dissolution de potasse étendue, abandonnent les acides et les alcalis qu'elles renferment. Après avoir été ainsi purifiées, elles sont soumises à des distillations fractionnées : la benzine passe dans le récipient entre 80° et 85° ; on la recueille à part et l'on achève de la purifier en la congelant et en la comprimant au moyen d'une presse.

ACIDE CHLOROBENZOÏQUE. $C^{14}H^4ClO^3,HO$.

L'acide chlorobenzoïque cristallise en aiguilles brillantes, qui sont fusibles vers 125°, volatiles sans décomposition et très solubles dans l'eau chaude.

La plupart des *chlorobenzoates* se dissolvent dans l'eau.

Le *sel* de baryte $BaO,C^{14}H^4ClO^3$, forme des cristaux radiés ou de petits mamelons d'un blanc éclatant.

Le *chlorobenzoate d'argent* a pour formule $AgO,C^{14}H^4ClO^3$.

On produit l'acide chlorobenzoïque :

1° En traitant l'acide benzoïque par le perchlorure d'antimoine ;

2° En décomposant le chlorure de chlorobenzoïle par l'eau bouillante :

$$\underbrace{C^{14}H^4Cl^2O^2}_{\text{Chlorure de chlorobenzoïle.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^4ClO^3,HO}_{\text{Acide chlorobenzoïque.}} + HCl.$$

ACIDE BROMOBENZOÏQUE. $C^{14}H^4BrO^3,HO$.

Le brôme, en agissant sur le benzoate d'argent, donne naissance à un acide bromé, l'*acide bromobenzoïque* $C^{14}H^4BrO^3,HO$, dans lequel l'équivalent d'hydrogène de l'acide benzoïque est remplacé par 1 équivalent de brôme.

L'acide bromobenzoïque est cristallin, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Il fond à 100° et se sublime vers 250°. Sa vapeur est combustible et brûle avec une flamme éclairante bordée de vert.

La dissolution d'acide bromobenzoïque ne précipite pas l'azotate d'argent.

Les *bromobenzoates* alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau et cristallisables. Les *sels* à base de plomb, de cuivre et de protoxyde de mercure sont très peu solubles.

Pour obtenir l'acide bromobenzoïque, on place dans un flacon à large ouverture du benzoate d'argent desséché, et au-dessus de ce sel un petit tube de verre contenant du brôme. Après avoir bouché le flacon, on l'abandonne à lui-même ; le benzoate d'argent absorbe les vapeurs de brôme, il se produit du bromure d'argent et de l'acide bromobenzoïque. En traitant ce mélange par l'éther, on dissout l'acide bromobenzoïque, qui se dépose à l'état cristallin, par l'évaporation de la liqueur.

(M. Péligot.)

ACIDE NITROBENZOÏQUE. $C^{14}H^4(AzO^4)O^3,HO$.

L'acide nitrobenzoïque a été découvert par M. G.-J. Mulder. On l'obtient en traitant l'acide benzoïque par l'acide azotique fumant. L'acide nitrobenzoïque est cristallisable ; peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Il fond à 127° et se sublime ensuite en longues aiguilles blanches. Sa vapeur est piquante et provoque la toux.

Traité par le perchlorure de phosphore à chaud, l'acide nitrobenzoïque donne du chlorure de benzoïle nitré. (M. Cahours.)

En faisant agir le sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acide nitrobenzoïque, on obtient un acide particulier, l'*acide benzamique* $C^{14}H^6AzO^3,HO$. (M. Zinin.)

Les *nitrobenzoates* sont généralement solubles dans l'eau, dans l'alcool et cristallisables. Ils font explosion lorsqu'on les chauffe et donnent de la nitrobenzine quand on les soumet à l'action d'une chaleur modérée.

Nous indiquons ici les formules des principaux nitrobenzoates :

Nitrobenzoate de baryte. . .	$BaO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3,4HO$.
Nitrobenzoate de strontiane .	$StO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3,2HO$.
Nitrobenzoate de chaux. . .	$CaO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3,2HO$.
Nitrobenzoate de manganèse.	$MnO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3,4HO$.
Nitrobenzoate de zinc. . . .	$ZnO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3,5HO$.
Nitrobenzoate de plomb. . .	$PbO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3$.
Nitrobenzoate de cuivre. . .	$CuO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3,HO$.
Nitrobenzoate d'argent. . . .	$AgO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3$.

L'*éther nitrobenzoïque* $C^4H^5O,C^{14}H^4(AzO^4)O^3$, est solide, incolore; il cristallise en prismes rhomboïdaux droits. Il fond à 47° et bout à 296°. (M. E. Kopp.)

NITROBENZAMIDE. $C^{14}H^6O^6Az^2$.

Cette substance, découverte par M. Field, en décomposant par la chaleur le nitrobenzoate d'ammoniaque, peut être obtenue plus facilement avec l'éther nitrobenzoïque et l'ammoniaque.

$$\underbrace{C^4H^5O,C^{14}H^4(AzO^4)O^3}_{\text{Éther nitrobenzoïque.}} + AzH^3 = C^4H^6O^2 + \underbrace{C^{14}H^6O^6Az^2}_{\text{Nitrobenzamide.}}.$$

On la produit aussi en traitant le chlorure de benzoïle nitré par l'ammoniaque. (M. Cahours.)

La nitrobenzamide est insoluble à froid; elle cristallise par le refroidissement de sa solution bouillante en belles aiguilles jaunes.

La nitrobenzamide dissoute dans l'eau et traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, donne un dépôt de soufre et de la *carbanilamide* ou *urée anilamique*, qui est représentée par du carbonate double d'aniline et d'ammoniaque, moins 4 équivalents d'eau. Ce passage remarquable d'un corps de la série benzoïque à la série anilique a été signalé par M. Chancel.

La carbanilamide cristallise en beaux prismes aplatis, incolores, d'une saveur nitrée, fusibles à 72°, solubles dans l'eau sans altération. Les alcalis hydratés en séparent successivement de l'ammoniaque et de l'aniline.

La carbanilamide se dissout dans les acides et présente tous les caractères d'une véritable base. Elle paraît identique avec la *flavine*. (M. Chancel.)

Lorsqu'on traite la carbanilamide par la chaux potassée, elle se décompose d'abord en *carbanilate de potasse* et en ammoniaque. Si l'on continue l'action, le carbanilate forme du carbonate de potasse et de l'aniline.

Le carbanilate de potasse, traité par l'acide acétique, donne des cristaux orangés d'*acide carbanilique* pur. Cet acide est isomère avec l'acide benzamique de M. Zinin et avec l'acide anthranilique de M. Fritzsche.

La carbanilamide appartient à une classe de corps de même ordre que les amides : M. Hoffmann a découvert l'*oxanilamide* parmi les produits de la réaction de l'acide chlorhydrique sur la cyaniline.

La nitrobenzamide, chauffée en présence d'une dissolution étendue de potasse, perd de l'ammoniaque et se change en nitrobenzoate de potasse.

ACIDE BINITROBENZOÏQUE. $C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{3},HO$.

Cet acide a été obtenu par M. Cahours en traitant l'acide benzoïque par 15 ou 20 fois son poids d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique de Nordhausen et d'acide azotique fumant.

L'acide binitrobenzoïque cristallise en lames miroitantes ou en prismes raccourcis très brillants, suivant la concentration de la liqueur et la rapidité du refroidissement. Cet acide fond à une température peu élevée; chauffé doucement, il se sublime sans éprouver d'altération. L'eau n'en dissout que des traces à froid : elle en dissout plus à la température de l'ébullition. L'alcool et l'éther dissolvent, surtout à chaud, l'acide binitrobenzoïque.

M. Cahours a produit l'*éther binitrobenzoïque* $C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{3}$ en dissolvant jusqu'à saturation l'acide binitrobenzoïque dans de l'alcool concentré et bouillant. Cet éther cristallise en aiguilles déliées et très brillantes, à peine colorées en jaune.

L'acide binitrobenzoïque forme, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels solubles et cristallisables qui s'obtiennent directement en saturant l'acide par ces bases.

ACIDE SULFOBENZOÏQUE. $C^{14}H^{4}O^{3},S^{2}O^{5},2HO$.

Cet acide est cristallisable, déliquescent, et d'une saveur astringente. On le prépare en faisant arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un petit ballon qui contient de l'acide benzoïque desséché.

L'acide sulfobenzoïque ainsi obtenu renferme toujours une certaine quantité d'acide benzoïque qu'on sépare en traitant le mélange par de l'eau froide et en filtrant la liqueur. La dissolution est alors saturée par du carbonate de baryte, soumise à l'évaporation et additionnée d'acide chlorhydrique. Elle dépose, par le refroidissement, des cristaux brillants de sulfobenzoate acide de baryte. Ce sel, décomposé par une proportion convenable d'acide sulfurique, donne de l'acide sulfobenzoïque pur.

Les *sulfobenzoates* ont pour formule générale $(MO)^{2},C^{14}H^{4}O^{3},S^{2}O^{5}$; la plupart d'entre eux sont cristallisables. Lorsqu'on les calcine en présence de la potasse, ils laissent un résidu contenant du sulfite et du sulfate de potasse. (M. Mitscherlich.)

AMYGDALINE.

Cette substance a été découverte par MM. Robiquet et Boutron. Pour la préparer, on écrase les amandes dans un mortier, on les comprime pour en extraire l'huile fixe, et l'on traite ensuite le *son* ou le *tourteau* qui en résulte, par de l'alcool bouillant à 94°. La dissolution alcoolique est évaporée et soumise à la fermentation, qui détruit le sucre; on évapore alors la liqueur et l'on fait cristalliser l'amygdaline dans l'alcool.

L'amygdaline cristallise en paillettes soyeuses; elle est peu soluble dans l'alcool froid, soluble au contraire dans l'alcool bouillant, elle se dissout facilement dans l'eau et retient une quantité d'eau d'hydratation qui est environ de 10,57 pour 100. L'amygdaline peut être obtenue à l'état anhydre quand on la chauffe à 120°. Lorsqu'elle se dépose de sa dissolution aqueuse, elle a pour formule $C^{40}H^{27}AzO^{22},6HO$. En présence de l'acide sulfurique, elle devient $C^{40}H^{27}AzO^{22},2HO$. Les alcalis transforment l'amygdaline en un acide non azoté qui a été nommé *acide amygdalique*, et dégagent en outre de l'ammoniaque. L'acide amygdalique a pour formule $C^{40}H^{26}O^{24},HO$.

Les corps oxydants, tels que le bi-oxyde de manganèse, l'acide azotique et l'acide sulfurique, décomposent l'amygdaline en produisant de l'ammoniaque, de l'essence d'amande amère, de l'acide benzoïque et de l'acide formique. Le permanganate de potasse forme, avec l'amygdaline, du benzoate et du cyanate de potasse.

L'acide chlorhydrique fumant colore en jaune l'amygdaline. Il se dépose une grande quantité de matière noire et pulvérulente; la solution retient du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide formobenzoïlique. M. Wœhler a obtenu l'*éther amygdalique* en faisant tomber goutte à goutte dans du gaz chlorhydrique un mélange épais d'alcool et d'amygdaline.

ÉMULSINE. — SYNAPTASE.

La synaptase est, comme nous l'avons dit, le ferment qui convertit l'amygdaline en essence d'amande amère. Cette transformation peut être représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} = \underbrace{C^{2}AzH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + \underbrace{2(C^{14}H^{6}O^{2})}_{\text{Essence d'amande amère.}} + \underbrace{C^{6}H^{7}O^{7}}_{\text{Sucre de raisin.}} + \underbrace{2(C^{2}HO^{3},HO)}_{\text{Acide formique.}} + 3HO.$$

(MM. Liebig et Wœhler.)

La synaptase est blanche ou d'un blanc jaunâtre, présentant l'aspect de la gomme, sans saveur, d'une odeur légère. L'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse, mais sans lui ôter, comme à l'albumine, la propriété de se redissoudre dans l'eau. Elle est précipitée par le tannin, les eaux de

chaux, de baryte et de strontiane ; elle se distingue surtout de l'albumine en ce qu'elle produit avec l'acide chlorhydrique concentré une dissolution incolore.

La synaptase, même après plusieurs dissolutions dans l'eau et plusieurs précipitations par l'alcool, laisse une cendre qui contient du phosphate de chaux. Dans l'état d'impureté où on la connaît, et abstraction faite des parties inorganiques qu'elle contient, sa composition correspond à la formule suivante : $C^{20}H^{25}Az^2O^{32}$ (M. Ortloff).

La synaptase cesse d'agir sur l'amygdaline lorsqu'elle a été coagulée par la chaleur ou par l'alcool.

Elle existe non-seulement dans les amandes amères, mais encore dans les amandes douces ; aussi sent-on vivement une odeur prussique lorsqu'on frotte le blanc d'une amande douce avec de l'amygdaline. La synaptase ne contient pas de soufre, et, sous ce rapport, elle diffère de l'albumine, dans laquelle il en existe toujours une petite quantité. (M. Ortloff.)

Il résulte des expériences que l'on doit à M. Bernard que le suc gastrique modifie la synaptase et l'empêche d'agir sur l'amygdaline.

M. Bernard prit en effet deux jeunes chiens à jeun, fit la section des nerfs pneumogastriques sur l'un d'eux, ingéra dans l'estomac de ces animaux une même dose de synaptase, et une demi-heure après il administra de l'amygdaline. Le chien qui avait les pneumogastriques coupés, et chez lequel par conséquent la sécrétion du sucre gastrique était arrêtée, mourut au bout de peu de temps avec tous les symptômes d'un empoisonnement par l'acide cyanhydrique, tandis que l'autre chien, chez lequel la sécrétion du suc gastrique avait continué, vécut sans éprouver d'accidents sensibles.

ESSENCE DE CANNELLE. — HYDRURE DE CINNAMYLE. $C^{18}H^8O^2 = C^{18}H^7O^2,H$.

C^{18}	1350,00	81,81
H^8	100,00	6,66
O^2	200,00	11,53
	1650,00	100,00

On peut retirer de l'essence de cannelle une substance qui présente quelque analogie avec l'huile essentielle d'amande amère, et qui a été nommée *hydrure de cinnamyle*.

Propriétés.

L'hydrure de cinnamyle récemment préparé est liquide, incolore, de consistance huileuse ; mais il jaunit rapidement au contact de l'air en

absorbant de l'oxygène, et se change en un acide particulier, l'*acide cinnamique* $C^{18}H^{7}O^{2},HO$. Les corps oxydants lui font subir la même transformation.

Le chlore attaque l'hydrure de cinnamyle et donne naissance à un composé chloré, le *chlorocinnose* $C^{18}H^{4}Cl^{4}O^{2}$. La formation de ce corps semble être précédée de celle d'un chlorure de cinnamyle $C^{18}H^{7}O^{2},Cl$, correspondant au chlorure de benzoïle : le chlorocinnose ne serait alors qu'un produit secondaire (MM. Dumas et Péligot).

Le chlorocinnose offre l'aspect de longues aiguilles blanches, qui sont solubles dans l'alcool, fusibles et volatiles sans décomposition.

L'hydrure de cinnamyle absorbe une quantité considérable d'acide chlorhydrique en prenant une teinte verte. Il forme avec l'acide azotique une combinaison cristalline qui a la composition suivante $C^{18}H^{8}O^{2},AzO^{5}$; cette combinaison, traitée par l'eau, se dédouble en acide azotique et en hydrure de cinnamyle. (MM. Dumas et Péligot.)

Sous l'influence d'un excès d'acide azotique bouillant, l'hydrure de cinnamyle se convertit d'abord en essence d'amande amère, puis en acide benzoïque.

La potasse oxyde l'hydrure de cinnamyle et le transforme en cinnamate de potasse :

$$\underbrace{C^{18}H^{8}O^{2}}_{\text{Hydrure de cinnamyle.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{18}H^{7}O^{3}}_{\text{Cinnamate de potasse.}} + H^{2}.$$

Les bisulfites alcalins produisent avec l'hydrure de cinnamyle des composés cristallisables.

Il existe une combinaison d'iode, d'iodure de potassium et d'hydrure de cinnamyle qui a pour formule $C^{18}H^{8}O^{2},I^{6},KI$ (M. Apjohn).

Préparation.

L'essence de cannelle du commerce est un mélange de deux corps différents. Pour en retirer l'hydrure de cinnamyle, on doit agiter l'essence du commerce avec un excès d'acide azotique et décomposer ensuite par l'eau la masse cristalline qui s'est formée.

On peut encore mélanger l'essence du commerce avec une dissolution de bisulfite de potasse ; il se produit un composé sodide qui, chauffé en présence de l'acide sulfurique étendu, laisse dégager de l'hydrure de cinnamyle pur (M. Bertagnini).

CINNHYDRAMIDE. $C^{54}H^{24}Az^{2}$.

L'ammoniaque se combine avec l'essence de cannelle et forme un composé, la *cinnhydramide* $C^{54}H^{24}Az^{2}$, découvert par Laurent. La cinnhydramide est solide, cristalline. Traitée par l'hydrogène sulfuré, elle donne le *thiocinnol* $C^{18}H^{8}S^{2}$.

ACIDE CINNAMIQUE ANHYDRE. $C^{18}H^{7}O^{3}$.

C^{18}	1350,00	77,69
H^{7}	87,50	5,03
O^{3}	300,00	17,28
	1737,50	100,00

Cet acide est blanc, cristallin, insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant. Il fond à 127° et s'hydrate rapidement au contact de l'eau bouillante. On l'obtient : 1° en faisant réagir 1 partie d'oxychlorure de phosphore sur 6 parties de cinnamate de soude desséché; 2° en traitant l'oxalate neutre de potasse par le chlorure de cinnamyle. (M. Gerhardt.)

ACIDE NITROCINNAMIQUE ANHYDRE. $C^{18}H^{6}(AzO^{4})O^{3}$.

L'acide nitrocinnamique anhydre est très fusible; peu soluble dans l'éther et fort avide d'humidité. L'alcool le transforme en *éther nitrocinnamique;* l'ammoniaque le convertit en un mélange de nitrocinnamate d'ammoniaque et de *nitrocinnamide*.

On obtient l'acide nitrocinnamique en traitant le nitrocinnamate de potasse par l'oxychlorure de phosphore. (M. Chiozza.)

ACIDE ACÉTOCINNAMIQUE ANHYDRE.

Cet acide est liquide, d'une odeur analogue à celle de l'acide acétobenzoïque. On le produit en attaquant le cinnamate de soude desséché par le chlorure d'acétyle. (M. Gerhardt.)

ACIDE CINNAMIQUE HYDRATÉ. $C^{18}H^{7}O^{3},HO$.

C^{18}	1350,00	72,97
H^{7}	87,50	4,72
O^{3}	300,00	16,21
HO	112,50	6,10
	1850,00	100,00

Cet acide occupe dans la série cinnamique la place qu'occupe l'acide benzoïque dans la série benzoïque; il est le produit de l'oxydation de l'hydrure de cinnamyle.

Propriétés.

L'acide cinnamique se dépose d'une dissolution aqueuse en lames nacrées : il cristallise dans l'alcool en prismes très consistants, peu solu-

bles dans l'eau froide : cet acide fond à 129° et bout vers 300°. Il présente une certaine analogie avec l'acide benzoïque, avec lequel il pourrait être facilement confondu, mais on l'en distingue en ce qu'il donne de l'essence d'amande amère, quand on le fait bouillir avec une dissolution d'acide chromique, tandis que l'acide benzoïque n'en produit aucune trace.

L'acide cinnamique, distillé avec la chaux ou la baryte, donne naissance à du *cinnamène*. Lorsqu'on soumet à l'action du chlore un mélange d'acide cinnamique et de soude, on obtient de l'*acide chlorocinnamique* $C^{18}H^{6}ClO^{3},HO$. Si la température venait à s'élever, il se produirait de l'acide chlorobenzoïque $C^{14}H^{4}ClO^{3},HO$.

L'acide azotique fumant change l'acide cinnamique en *acide nitrocinnamique* $C^{18}H^{6}(AzO^{4})O^{3},HO$. Sous l'influence d'un excès d'acide azotique, il se forme de l'acide benzoïque et de l'essence d'amande amère.

Les corps oxydants, tels que l'acide plombique, l'acide chromique, transforment l'acide cinnamique en essence d'amande amère et en acide benzoïque. On voit que l'acide cinnamique peut dans quelques cas reproduire les corps de la série benzoïque.

L'acide cinnamique, traité par l'acide sulfurique fumant, donne l'*acide sulfocinnamique* $C^{18}H^{7}O^{3},(SO^{3})^{2},HO$ (M. Herzog).

La potasse en fusion convertit l'acide cinnamique en un mélange d'acétate et de benzoate de potasse.

Lorsqu'on fait agir une dissolution aqueuse d'hypochlorite de chaux sur l'acide cinnamique, il se produit une huile chlorée particulière, d'une odeur aromatique, et qui se colore en rouge au contact de l'acide sulfurique. Cette réaction permet de distinguer facilement l'acide cinnamique des autres acides organiques (M. Stenhouse).

Préparation.

L'acide cinnamique ne se prépare jamais par l'oxydation de l'huile de cannelle. On a découvert dans les baumes de Tolu et du Pérou une substance liquide, la *cinnaméine*, qui se transforme avec la plus grande facilité en acide cinnamique, sous l'influence des alcalis ; cette réaction a permis de préparer de grandes quantités d'acide cinnamique, et c'est depuis cette époque que l'étude de l'acide cinnamique a pu être faite d'une manière aussi complète que celle de l'acide benzoïque (Fremy).

Pour obtenir l'acide cinnamique au moyen du baume du Pérou, on fait chauffer ce baume avec un excès de potasse qui forme du cinnamate de potasse : la masse est reprise par l'eau, qui dissout le cinnamate de potasse et une petite quantité de résine combinée avec la potasse ; on traite la liqueur bouillante et suffisamment étendue d'eau par un excès

d'acide qui précipite la résine, tandis que l'acide cinnamique reste en dissolution dans l'eau bouillante et se dépose en aiguilles blanches et nacrées par le refroidissement. On peut encore préparer facilement l'acide cinnamique, en faisant chauffer le baume du Pérou avec de la chaux, qui forme un résinate de chaux insoluble et du cinnamate de chaux soluble. Ce sel, décomposé par un acide, donne de l'acide cinnamique pur.

CINNAMATES.

L'acide cinnamique est monobasique ; les *cinnamates* ont pour formule générale : $MO,C^{18}H^{7}O^{3}$.

Les cinnamates alcalins ou alcalino-terreux sont solubles dans l'eau ; les autres cinnamates sont insolubles.

Tous les cinnamates, chauffés en présence de l'acide azotique, laissent dégager de l'essence d'amande amère.

Les cinnamates précipitent en jaune les sels de peroxyde de fer.

L'étude des cinnamates est due, en grande partie, à M. Herzog.

Cinnamate de potasse. $KO,C^{18}H^{7}O^{3},HO$. — Le cinnamate de potasse est cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il décrépite quand on le chauffe et perd son eau de cristallisation à 120°.

Cinnamate d'ammoniaque. $AzH^{3},HO,C^{18}H^{7}O^{3},HO$. — Ce sel est isomorphe avec le cinnamate de potasse. Il est peu soluble dans l'eau, et se décompose facilement lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur.

Cinnamate de baryte. $BaO,C^{18}H^{7}O^{3},HO$. — Le cinnamate de baryte est soluble dans l'eau et cristallisable. Ce sel, chauffé à 110°, devient anhydre.

Cinnamate de chaux. $CaO,C^{18}H^{7}O^{3},2HO$. — Le cinnamate de chaux offre l'aspect d'une masse blanche cristalline, qui est peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude.

Cinnamate de plomb. $PbO,C^{18}H^{7}O^{3}$. — Le cinnamate de plomb est cristallin, insoluble dans l'eau, et décomposable par l'alcool.

Cinnamate de cuivre. — Ce sel est la poudre cristalline, d'un blanc bleuâtre, qui se précipite lorsqu'on mélange des dissolutions chaudes de sulfate de cuivre et de cinnamate d'ammoniaque.

Le cinnamate de cuivre, soumis à la distillation, donne du cinnamène (M. E. Kopp).

Cinnamate d'argent. $AgO,C^{18}H^{7}O^{3}$. — Ce sel est blanc et insoluble dans l'eau.

ÉTHERS CINNAMIQUES.

L'*éther cinnamique de l'alcool* $C^4H^5O,C^{18}H^7O^3$ est liquide, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 162° ; sa densité, prise à 0°, est égale à 1,26. Les alcalis le dédoublent en alcool et en acide cinnamique. Lorsqu'on le traite par l'acide azotique, il se transforme en *éther nitrocinnamique* (M. E. Kopp).

On obtient l'éther cinnamique en distillant, à plusieurs reprises, un mélange formé de 4 parties d'alcool absolu, 2 parties d'acide cinnamique et 1 partie d'acide sulfurique.

L'*éther cinnamique de l'esprit de bois* ou *cinnamate de méthylène* $C^2H^3O,C^{18}H^7O^3$ est oléagineux, incolore, d'une odeur aromatique très agréable. Il bout à 141°. Sa densité est égale à 1,106. Pour l'obtenir, on fait passer un courant de gaz chlorhydrique à travers une dissolution d'acide cinnamique dans l'esprit de bois, et lorsque la liqueur est saturée, on y ajoute de l'eau qui précipite le cinnamate de méthylène.

(M. E. Kopp.)

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE CINNAMIQUE.

CHLORURE DE CINNAMYLE. $C^{18}H^7O^2,Cl$.

C^{18}	1350,00	64,88
H^7	87,50	4,20
O^2	200,00	9,61
Cl	443,20	21,31
	2080,70	100,00

L'acide cinnamique, soumis à l'action du perchlorure de phosphore, donne du *chlorure de cinnamyle* et de l'oxychlorure de phosphore.

Le chlorure de cinnamyle est un liquide légèrement ambré, bouillant entre 260° et 262°. Sa densité est 1,207 à la température de 16°. Exposé au contact de l'air humide, il s'altère promptement en donnant de l'acide chlorhydrique et des cristaux d'acide cinnamique.

Lorsqu'on verse de l'alcool sur le chlorure de cinnamyle, il se forme de l'éther cinnamique. Traité par le gaz ammoniac, il donne une substance blanche, la *cinnamide* $C^{18}H^7O^2AzH^2$, soluble dans l'eau, et se déposant, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles déliées. Le chlorure de cinnamyle produit, par son contact avec l'aniline, une substance solide, soluble dans l'alcool à chaud, fusible à une température peu élevée, volatile sans décomposition : c'est la *cinnanilide* $C^{30}H^{13}AzO^2$. En

faisant réagir le chlorure de cinnamyle sur le cinnamate de soude desséché, on obtient l'acide cinnamique anhydre

Le chlorure de cinnamyle forme avec l'anisidine nitrée un composé cristallisable, de couleur jaune, et qui a pour formule $C^{32}H^{14}Az^2O^8$. Ce composé a reçu le nom de *cinitraniside*.

Enfin, distillé avec du cyanure de potassium, le chlorure de cinnamyle donne le *cyanure de cinnamyle* $C^{18}H^7O^2Cy$. (M. Cahours.)

CINNAMÈNE. $C^{16}H^8$.

C^{16}	1200,00	92,30
H^8	100,00	7,70
	1300,00	100,00

Le cinnamène est quelquefois nommé *styrol*, parce qu'il se produit dans la distillation du styrax : on le trouve encore dans les produits de la distillation du sang-dragon, du cinnamate de cuivre (M. E. Kopp) ou dans ceux de la distillation sèche de 1 partie d'acide cinnamique et de 4 parties de baryte. L'acide cinnamique, soumis à une température d'un rouge sombre, donne aussi une grande quantité de cinnamène (M. Hempel).

Le cinnamène est liquide, incolore, très fluide; son odeur est aromatique et pénétrante; sa saveur est brûlante et poivrée; sa densité à 15° est 0,928 ; il bout à 146°, il ne se solidifie pas à — 20°.

Traité par l'acide azotique fumant, le cinnamène donne un composé cristallin, le *cinnamène nitré*, qui a pour formule $C^{16}H^7(AzO^4)$.

Le cinnamène se combine avec le chlore et forme un chlorure $C^{16}H^8,Cl^2$ qui, distillé sur de la chaux ou de la potasse, produit du *cinnamène chloré* $C^{16}H^7Cl$.

Il existe également un *bromure de cinnamène* $C^{16}H^8,Br^2$ qui, sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse, produit le *cinnamène bromé* $C^{16}H^7Br$.

En enfermant le cinnamène dans une petite ampoule de verre, que l'on chauffe ensuite à 200° environ, on le transforme en un carbure d'hydrogène solide et isomérique qui a reçu le nom de *métacinnamène*. Le métacinnamène a été nommé aussi *métastyrol* ou *draconyle :* il donne du cinnamène lorsqu'on le soumet à la distillation. (MM. Blyth et Hoffmann.)

MM. Glénard et Boudault ont trouvé le métacinnamène dans les produits de la distillation du sang-dragon.

ACIDE CHLOROCINNAMIQUE. $C^{18}H^6ClO^3,HO$.

L'acide chlorocinnamique forme des aiguilles brillantes, inodores, fusibles et volatiles. Sa vapeur excite la toux. Il est peu soluble dans l'eau froide et entre en fusion dans l'eau bouillante. On l'obtient : 1° en soumettant à l'action du chlore un mélange d'acide cinnamique et de soude caustique (E. Kopp); 2° en traitant la chlorostyracine par la potasse.

Les chlorocinnamates sont généralement solubles dans l'eau et cristallisables. (M. Toel.)

ACIDE NITROCINNAMIQUE HYDRATÉ. $C^{18}H^6(AzO^4)O^3,HO$.

Cet acide est blanc, cristallin, presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Il fond à 270° environ et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline ; si on le chauffe au-dessus de 270°, il se décompose. On le prépare en triturant dans un vase bien refroidi de l'acide cinnamique avec de l'acide azotique pur. La masse ainsi obtenue est lavée à l'eau froide afin d'enlever l'excès d'acide azotique dont elle est imprégnée ; on la dissout ensuite dans de l'alcool bouillant qui dépose, par le refroidissement, de petits cristaux d'acide nitrocinnamique hydraté.

Les nitrocinnamates ont pour formule générale : $MO,C^{18}H^6(AzO^4)O^3$. Les sels à base d'alcali sont solubles dans l'eau ; ils détonent lorsqu'on les chauffe et précipitent les dissolutions d'argent et de plomb.

L'*éther nitrocinnamique* $C^4H^5O,C^{18}H^6(AzO^4)O^3$ s'obtient en faisant bouillir pendant quelques heures un mélange d'acide cinnamique et d'alcool aiguisé d'acide sulfurique. Cet éther est solide ; il cristallise en beaux prismes incolores, qui sont fusibles et solubles dans l'alcool. L'ammoniaque le convertit en *nitrocinnamide* $C^{18}H^6(AzO^4)O^2AzH^2$. (Chiozza.)

L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acide nitrocinnamique donne un corps nouveau, le *carbostyrile* $C^{18}H^7AzO^2$.

Le carbostyrile présente l'aspect d'aiguilles incolores et soyeuses solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est fusible et volatil.

L'oxyde d'argent forme avec le carbostyrile une combinaison insoluble dans l'eau et décomposable par les acides. (M. Chiozza.)

(M. Mitscherlich.)

ACIDE SULFOCINNAMIQUE. $C^{18}H^7O^3,(SO^3)^2,HO$.

Cet acide est cristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il précipite les dissolutions de chlorure de baryum, d'acétate de plomb et d'azotate d'argent. Pour l'obtenir, on dissout 1 partie d'acide cinnamique dans 10 ou 12 parties d'acide sulfurique fumant ; la liqueur est saturée par du

carbonate de baryte. On filtre ; il reste en dissolution du sulfocinnamate de baryte. Ce sel, traité par l'acétate de plomb, se convertit en sulfocinnamate de plomb. En décomposant le sulfocinnamate de plomb par l'hydrogène sulfuré, on met en liberté l'acide sulfocinnamique. (M. Herzog.)

ESSENCE D'ANIS CONCRÈTE. $C^{20}H^{12}O^2$.

C^{20}	1500,00	81,08
H^{12}	150,00	8,10
O^2	200,00	10,82
	1850,00	100,00

L'essence d'anis brute contient deux substances différentes : l'une est liquide et présente la composition de l'essence de térébenthine ; l'autre est solide et oxygénée : c'est l'essence d'anis concrète.

Cette essence est blanche, fusible à 18° ; elle entre en ébullition à la température de 224° ; elle est volatile sans décomposition.

Le chlore attaque l'essence d'anis concrète et produit une série de corps chlorés parmi lesquels se trouve le *chloranisal* $C^{20}H^9Cl^3O^2$.

Lorsqu'on soumet l'essence d'anis concrète à l'influence du brôme, elle donne naissance à un composé cristallisable, le *bromanisal* $C^{20}H^9Br\ O^2$, dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 équivalents de brôme. Le bromanisal est incolore, inodore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther.

Quand on fait réagir l'acide chlorhydrique gazeux sur l'essence d'anis, on obtient une combinaison particulière qui a pour formule $C^{20}H^{12}O^2,HCl$.

L'acide sulfurique, l'acide phosphorique, certains chlorures anhydres, transforment l'essence d'anis en un composé isomérique, l'*anisoïne*. (M. Cahours.)

L'action de l'acide azotique sur l'essence d'anis présente un grand intérêt : les produits qui en résultent ont été examinés par M. Cahours.

En traitant l'essence d'anis par l'acide azotique étendu, il se forme une substance brune, liquide, nommée *hydrure d'anisyle*, qui a pour formule $C^{16}H^8O^4$.

Si l'acide azotique est plus concentré, il se forme successivement de l'*acide anisique*, de l'*acide nitranisique* et une petite quantité de *nitraniside* $C^{20}H^{10}(AzO^4)^2O^2$.

L'essence d'anis, chauffée à 224°, en présence de la chaux potassée, dans un tube de verre scellé à la lampe, se convertit en un acide nouveau, qui paraît être isomérique avec l'acide cuminique. (M. Gerhardt.)

Pour obtenir l'essence d'anis concrète, on comprime l'essence brute dans des doubles de papier, et l'on purifie ensuite le résidu provenant de la compression par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

ANISOÏNE. $C^{20}H^{12}O^{2}$.

Cette substance est isomérique avec l'essence d'anis. Elle est solide, blanche, inodore, fusible à une température supérieure à 100°, plus pesante que l'eau, insoluble dans ce liquide, à peine soluble dans l'alcool, même à chaud, plus soluble dans l'éther et dans les huiles volatiles. Elle cristallise par l'évaporation spontanée de sa dissolution éthérée; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en communiquant à la liqueur une coloration d'un beau rouge.

Pour obtenir l'anisoïne, on mélange de l'essence d'anis avec du bichlorure d'étain; il se forme une matière gluante qui, traitée par l'eau, abandonne de l'anisoïne.

On peut également agiter l'essence d'anis avec une petite quantité d'acide sulfurique, et décomposer par l'eau le produit de la réaction.

Si, dans la préparation précédente, on emploie un excès d'acide sulfurique, on donne naissance à un acide double particulier qui a reçu le nom d'*acide sulfodraconique* (M. Laurent). (M. Cahours.)

HYDRURE D'ANISYLE. $C^{16}H^{8}O^{4} = C^{16}H^{7}O^{4},H$.

C^{16}	1200,00		70,58
H^{8}	100,00		5,88
O^{4}	400,00		23,54
	1700,00		100,00

Propriétés.

Ce corps présente quelque analogie avec l'hydrure de benzoïle (essence d'amande amère); il se transforme en acide anisique sous l'influence de l'oxygène ou des composés oxygénants :

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Hydrure d'anisyle.}} + O^{2} = \underbrace{C^{16}H^{7}O^{5},HO}_{\text{Acide anisique.}}$$

L'hydrure d'anisyle pur est un liquide pesant, d'une densité égale à 1,09, d'une odeur aromatique, d'une saveur brûlante, peu soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il bout entre 253° et 255°.

L'ammoniaque caustique le transforme, par un contact prolongé, en une substance, l'*anishydramide* $C^{48}H^{24}Az^{2}O^{6}$, analogue à la salhydramide.

L'anishydramide est solide, incolore, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool et l'éther.

Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, l'anishydramide se convertit en *thianisyol* $C^{18}H^{8}S^{2}O^{2}$.

L'anishydramide, chauffée pendant deux heures environ, à la température de 170°, se change en une base organique nouvelle, l'*anisine* $C^{48}H^{24}Az^{2}O^{6}$.

L'anisine est isomérique avec l'anishydramide. Elle cristallise en prismes incolores, d'une saveur amère, peu solubles dans l'eau, dans l'éther, assez solubles dans l'alcool. Elle forme avec les acides des sels cristallisables. On a analysé :

Le chlorhydrate d'anisine. . . . . $C^{48}H^{24}Az^{2}O^{6},HCl,2\frac{1}{2}HO$.
Le chloroplatinate d'anisine. . . . $C^{48}H^{24}Az^{2}O^{6},HCl,PtCl^{2}$.

(M. Bertagnini.)

L'hydrure d'anisyle produit avec les bisulfites alcalins des combinaisons cristallisables. (M. Bertagnini.)

Préparation.

Pour obtenir l'hydrure d'anisyle, on attaque l'essence d'anis par l'acide azotique étendu : il se produit un mélange huileux d'hydrure d'anisyle et d'acide anisique. On lave ce mélange avec une dissolution faible de potasse, puis on le rectifie dans une atmosphère d'acide carbonique.

CHLORURE D'ANISYLE. $C^{16}H^{7}O^{4},Cl$.

C^{16}	1200,00	56,31
H^{7}.	87,50	4,10
O^{4}.	400,00	18,77
Cl.	443,20	20,82
	2130,70	100,00

Le chlore transforme l'hydrure d'anisyle en chlorure d'anisyle. Ce corps se produit encore par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide anisique. Le chlorure d'anisyle est liquide, incolore; son odeur est très forte. Sa densité est 1,261, à la température de 15°. Il bout à 262°. Au contact de l'air humide, il se décompose en acide chlorhydrique et en *acide anisique*. L'alcool le convertit en *éther anisique;* l'esprit de bois en *anisate de méthylène;* l'ammoniaque en *anisamide* $C^{16}H^{7}O^{4}AzH^{2}$, et l'aniline en *anisanilide* $C^{28}H^{13}AzO^{4}$. (M. Cahours.)

BROMURE D'ANISYLE. $C^{16}H^{7}O^{4},Br$.

Le bromure d'anisyle se produit par l'action du brôme sur l'hydrure d'anisyle. Il est solide, cristallisé en aiguilles blanches, soyeuses : il est volatil sans décomposition. (M. Cahours.)

ACIDE ANISIQUE. $C^{16}H^{7}O^{5},HO$.

C^{16}	1200,00	63,15
H^{7}	87,50	4,60
O^{5}	500,00	26,31
HO	112,50	5,94
	1900,00	100,00

Cet acide est le produit de l'oxydation de l'hydrure d'anisyle.

Propriétés.

L'acide anisique ressemble beaucoup à l'acide benzoïque ; il cristallise en aiguilles incolores et satinées, fusibles à 175° et volatiles sans décomposition, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et l'éther.

Les anisates correspondent aux benzoates, cinnamates et salicylates.

Les anisates alcalins et terreux sont solubles et cristallisables ; ceux de plomb, de mercure et d'argent sont insolubles dans l'eau à froid, mais se dissolvent en petite quantité dans l'eau bouillante.

Préparation.

On prépare l'acide anisique : 1° en faisant réagir la potasse en fusion sur l'hydrure d'anisyle : il se dégage de l'hydrogène et il se forme de l'anisate de potasse ; 2° en attaquant l'hydrure d'anisyle par l'acide azotique. La liqueur dépose en se refroidissant un mélange de nitraniside et d'acide anisique. On traite ce mélange par l'ammoniaque : il se produit de l'anisate d'ammoniaque. On purifie ce sel, puis on le convertit en anisate de plomb que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

Les essences de badiane et d'estragon traitées par l'acide azotique donnent également de l'acide anisique.

ÉTHER ANISIQUE. $C^{4}H^{5}O,C^{16}H^{7}O^{5}$.

L'éther anisique est liquide, incolore, d'une odeur analogue à celle de l'essence d'anis, d'une saveur chaude et aromatique. Il est plus pesant que l'eau et bout à la température de 250° à 255°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

On l'obtient en faisant passer de l'acide chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide anisique dans l'alcool absolu.

ANISATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{2}H^{3}O,C^{16}H^{7}O^{5}$.

Cet éther cristallise en larges écailles blanches et brillantes, fusibles entre 46° et 47° ; il bout à une température élevée et distille sans altération.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son odeur est suave; sa saveur chaude et brûlante. On le produit en soumettant à la distillation un mélange formé de 2 parties d'esprit de bois anhydre, 1 partie d'acide anisique cristallisé, et 1 partie d'acide sulfurique concentré.

ACIDE CHLORANISIQUE. $C^{16}H^{6}ClO^{5},HO$.

Sous l'influence du chlore, l'acide anisique donne l'*acide chloranisique* $C^{16}H^{6}ClO^{5},HO$ qui cristallise en aiguilles fines d'un grand éclat.

L'acide chloranisique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther : il fond à 176° et distille sans altération. Il forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels cristallisables. Cet acide chloré produit un éther solide et cristallin $C^{4}H^{5}O,C^{16}H^{6}ClO^{5}$, que l'on peut obtenir aussi par l'action du chlore sec sur l'éther anisique pur. On connaît également un *éther chloranisique de l'esprit de bois* $C^{2}H^{3}O,C^{16}H^{6}ClO^{5}$.

(M. Laurent.)

ACIDE BROMANISIQUE. $C^{16}H^{6}BrO^{5},HO$.

Cet acide se forme par l'action directe du brôme sur l'acide anisique. Il cristallise en aiguilles blanches très brillantes, fusibles à 204° environ. L'eau n'en dissout qu'une faible proportion. Il se dissout dans l'éther et l'alcool. Il forme un *éther bromanisique* $C^{4}H^{5}O,C^{16}H^{6}BrO^{5}$, et un *éther bromanisique de l'esprit de bois* $C^{2}H^{3}O,C^{16}H^{6}BrO^{5}$, qui sont solides et cristallisables. L'acide bromanisique, distillé avec de la chaux vive, donne le *bromanisol* $C^{14}H^{7}BrO^{2}$. (M. Laurent.)

ACIDE NITRANISIQUE. $C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{5},HO$.

L'acide anisique, traité par l'acide azotique, donne un acide solide et cristallisable qui a pour formule $C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{5},HO$, et que l'on a nommé *acide nitranisique*. L'acide nitranisique est très peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Il s'éthérifie facilement en présence de l'alcool et de l'éther chlorhydrique, et forme un éther solide et cristallisable qui a pour formule $C^{4}H^{5}O,C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{5}$.

L'*éther nitranisique* fond entre 98° et 100° : il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. On connaît aussi un *éther nitranisique de l'esprit de bois* $C^{2}H^{3}O,C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{5}$.

L'acide nitranisique est vivement attaqué par le perchlorure de phosphore à l'aide de la chaleur ; il se produit de l'oxychlorure de phosphore, ainsi qu'un liquide d'un jaune foncé, bouillant à une température très élevée, se décomposant à l'air en acide chlorhydrique et en acide nitranisique ; ce liquide donne naissance à de l'éther nitranisique par son contact avec l'alcool.

ANISOL. (*Phénométhol.*) $C^{14}H^8O^2$.

C^{14}	1050,00	77,77
H^8	100,00	7,40
O^2	200,00	14,83
	1350,00	100,00

En distillant l'acide anisique avec un excès de baryte, on obtient un corps liquide, l'*anisol* $C^{14}H^8O^2$, qui diffère de l'acide anisique hydraté $C^{16}H^8O^6$ par 2 équivalents d'acide carbonique. L'anisol est liquide, incolore, très fluide, d'une odeur aromatique : il bout à 152° ; il est soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,991. L'action du brôme sur l'anisol donne un composé bromé, le *bibromanisol* $C^{14}H^6Br^2O^2$, qui cristallise en tables volumineuses d'un grand éclat.

Le chlore attaque également l'anisol et produit un corps chloré.

L'anisol, traité par l'acide azotique fumant, échange 1, 2 ou 3 équivalents d'hydrogène contre 1, 2, 3 équivalents d'acide hypo-azotique (Cahours). L'*anisol mono-azotique* $C^{14}H^7(AzO^4)O^2$ peut être obtenu en mettant l'anisol fortement refroidi en contact avec l'acide azotique que l'on ajoute par petites quantités à la fois. Il se forme un liquide d'un bleu noirâtre qu'on lave avec une eau alcaline et qu'on distille après l'avoir laissé en digestion pendant quelque temps avec du chlorure de calcium fondu.

L'anisol mono-azotique est liquide, plus dense que l'eau, d'une couleur ambrée ; il bout entre 262° et 264°. Les alcalis caustiques et l'acide sulfurique concentré ne le décomposent pas. Traité par une dissolution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque, il est rapidement altéré : du soufre se dépose et l'alcool retient en dissolution une base organique nouvelle, l'*anisidine* $C^{14}H^9AzO^2$.

L'*anisol bi-azotique* $C^{14}H^6(AzO^4)^2O^2$ est solide ; il présente l'aspect de fines aiguilles, d'un jaune pâle, qui sont fusibles, volatiles, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et l'éther. En faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur l'anisol bi-azotique dissous dans l'alcool, on obtient une base organique, l'*anisidine nitrée* $C^{14}H^8(AzO^4)AzO^2$, qui cristallise en longues aiguilles d'un brun rougeâtre, douées de beaucoup d'éclat. L'anisidine nitrée est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, dont elle se sépare en grande partie par le refroidissement. Elle forme avec les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, des sels cristallisés parfaitement définis.

Les chlorures de benzoïle, de cinnamyle, de cuminyle, attaquent l'anisidine nitrée, et donnent naissance à des amides et à des imides correspondant à la benzamide et à la benzanilide.

L'acide anisique et l'acide nitranisique produisent, avec l'acide azotique fumant, de l'anisol bi-azotique et tri-azotique. Ces deux substances sont mélangées avec un nouvel acide, l'*acide chrysanisique* $C^{14}H^5Az^3O^{14}$, découvert par M. Cahours.

L'*anisol tri-azotique* $C^{14}H^5(AzO^4)^3O^2$ est cristallin, de couleur jaune, fusible, volatil, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'éther. Il se convertit, sous l'influence d'une dissolution bouillante de potasse caustique, en un acide particulier, l'*acide carbanisique* $C^{12}H^2(AzO^4)^3O,HO$, qui est isomérique avec l'acide carbazotique. L'acide carbanisique se dépose de sa dissolution aqueuse en aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans l'acide azotique. Les carbanisates sont généralement cristallisables.

Lorsqu'on soumet l'anisol tri-azotique à l'action du sulfhydrate d'ammoniaque, il se forme une base nouvelle, l'*anisidine binitrée* $C^{14}H^7(AzO^4)^2AzO^2$, qui est pulvérulente, de couleur rouge, soluble, surtout à chaud, dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le chlorure, l'azotate et le sulfate d'anisidine binitrée ont été obtenus à l'état cristallin. Ces trois sels se décomposent au contact de l'eau.

L'*acide chrysanisique* $C^{14}H^5Az^3O^{14}$ est isomérique avec l'anisol tri-azotique $C^{14}H^5(AzO^4)^3O^2$. Il se dissout à chaud dans l'eau, l'alcool, l'éther, et cristallise par le refroidissement d'une dissolution alcoolique en paillettes rhomboïdales d'un jaune d'or. L'acide chrysanisique est fusible et volatil : lorsqu'on le traite par l'acide azotique bouillant, il se change en acide carbazotique; si on le distille en présence d'une dissolution de chlorure de chaux, il donne une grande quantité de chloropicrine. Contrairement à ce qui arrive aux autres acides de cette classe, il forme avec la potasse un sel très soluble.

L'*éther chrysanisique de l'alcool* $C^{14}H^5O,C^{14}H^5Az^3O^{14}$ se produit quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux à travers une dissolution d'acide chrysanisique dans l'alcool. Cet éther est solide et cristallisable; il fond à 100° environ.

L'anisol se combine avec l'acide sulfurique concentré et donne un acide double, l'*acide sulfanisolique* $C^{14}H^7O,(SO^3)^2,HO$, dont le sel de baryte est soluble et cristallisable.

L'acide sulfurique anhydre et l'anisol s'unissent et forment un corps neutre $C^{14}H^7SO^4$ qui a reçu le nom de *sulfanisolide*. Ce corps est cristallisable, fusible, volatil, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique le convertit en acide sulfanisolique. (M. Cahours.)

L'anisol prend naissance dans une réaction remarquable. Quand on distille sur un excès de chaux l'éther salicylique de l'esprit de bois (éther

méthylosalicylique) qui est un isomère de l'acide anisique, on le transforme en anisol.

Les équations suivantes rendent compte de ces décompositions :

$$\underbrace{C^2H^3O,C^{14}H^5O^5}_{\text{Éther méthylosalicylique.}} = \underbrace{C^{16}H^8O^6}_{\text{Acide anisique.}}.$$

$$\underbrace{C^2H^3O,C^{14}H^5O^5}_{\text{Éther méthylosalicylique.}} + 2CaO = \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Anisol.}} + 2(CaO,CO^2).$$

L'anisol est isomère avec la créosote. Par l'action de la potasse, l'anisol se décompose en esprit de bois et en acide phénique. Chacun de ces dérivés par substitution subit une décomposition analogue : de là le nom de *phénométhol* qu'on donne quelquefois à l'anisol.

En terminant l'histoire de l'essence d'anis et de ses dérivés, nous dirons qu'il existe cinq corps isomériques qui ont la même composition que l'essence d'anis concrète :

1° L'essence d'anis concrète;

2° L'essence d'anis liquide, extraite du fenouil;

3° L'essence d'estragon;

4° L'anisoïne;

5° La paranisoïne, provenant de la distillation de l'anisoïne.

ESSENCE DE CUMIN.

L'essence de cumin du commerce est un mélange de deux huiles : l'une est un hydrogène carboné, le *cymène ;* l'autre paraît se comporter comme un hydrure, et a été nommé *cuminol*, ou *hydrure de cuminyle.*

Lorsqu'on soumet à la distillation l'essence de cumin, le cymène distille le premier, tandis que le cuminol passe en second lieu.

CUMINOL. — HYDRURE DE CUMINYLE. $C^{20}H^{12}O^2 = C^{20}H^{11}O^2,H$.

L'hydrure de cuminyle est liquide, il bout à 220° ; son odeur est forte, persistante ; sa densité de vapeur est 5,24. Il se convertit, sous l'influence de l'air ou des corps oxydants, en *acide cuminique.*

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^2}_{\text{Cuminol.}} + O^2 = \underbrace{C^{20}H^{11}O^3,HO}_{\text{Acide cuminique.}}.$$

Le chlore humide, l'acide chromique, l'acide azotique et la potasse en fusion opèrent cette transformation.

L'hydrure de cuminyle, traité par le chlore sec, donne naissance à un *chlorure de cuminyle* $C^{20}H^{11}O^2,Cl$ analogue au chlorure de benzoïle. Le brôme forme un *bromure de cuminyle* $C^{20}H^{11}O^2,Br$.

L'ammoniaque, en agissant sur l'essence de cumin, donne la *cuminhydramide* $C^{60}H^{36}Az^2$ qui, par l'action de l'hydrogène sulfuré, produit le *thiocuminol* $C^{20}H^{12}S^2$.

Le potassium, chauffé avec le cuminol, dégage de l'hydrogène et forme un composé particulier, le *cuminol potassé* $KO,C^{20}H^{11}O$.

Les bisulfites alcalins s'unissent facilement avec l'hydrure de cuminyle. La combinaison produite par cet hydrure et le bisulfite de soude est cristalline. (M. Bertagnini.)

Le perchlorure de phosphore transforme l'hydrure de cuminyle en *chlorocuminol* $C^{20}H^{12}Cl^2$. Le chlorocuminol est liquide, incolore, très limpide. Il bout entre 245° et 260° ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

CUMINYLE. $C^{20}H^{11}O^2$.

C^{20}	1500,00	81,63
H^{11}	137,50	7,48
O^2	200,00	10,89
	1837,50	100,00

Propriétés.

Ce corps est oléagineux, plus dense que l'eau. Son odeur, qui, à la température ordinaire, est peu sensible, devient très forte sous l'influence de la chaleur, et rappelle celle du géranium. Le cuminyle bout à 300° en s'altérant. Les produits de cette décomposition sont : de l'acide cuminique, diverses substances moins oxygénées que cet acide, et des matières charbonneuses.

Le cuminyle est combustible ; il brûle avec une flamme fuligineuse. Si on le chauffe en présence de la potasse, il se convertit en acide cuminique et en hydrure de cuminyle :

$$\underbrace{2(C^{20}H^{11}O^2)}_{\text{Cuminyle.}} + KO,HO = \underbrace{C^{20}H^{11}O^2,H}_{\text{Hydrure de cuminyle.}} + \underbrace{KO,C^{20}H^{11}O^3}_{\text{Cuminate de potasse.}}$$

L'alcool froid dissout seulement de petites quantités du cuminyle, qui est au contraire très soluble dans l'alcool bouillant.

Préparation.

On obtient le cuminyle en faisant réagir du chlorure de cuminyle sur

du cuminol potassé; il se forme du chlorure de potassium et du cuminyle :

$$\underbrace{C^{20}H^{11}O^2,Cl}_{\text{Chlorure de cuminyle.}} + \underbrace{KO,C^{20}H^{11}O}_{\text{Cuminol potassé.}} = KCl + \underbrace{2(C^{20}H^{11}O^2)}_{\text{Cuminyle.}}.$$

Ce mélange est traité par une dissolution étendue de potasse, afin de décomposer les dernières traces de chlorure de cuminyle; on l'agite ensuite avec de l'éther qui dissout le cuminyle et l'abandonne par l'évaporation à l'état de pureté. (M. Chiozza.)

CHLORURE DE CUMINYLE. $C^{20}H^{11}O^2,Cl$.

C^{20}	1500,00		65,76
H^{11}	137,50		6,02
O^2	200,00		8,76
Cl	443,20		19,46
	2280,70		100,00

Ce composé s'obtient, soit par l'action du chlore sur l'hydrure de cuminyle, soit par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide cuminique.

Le chlorure de cuminyle est liquide, incolore, très mobile, d'une densité qui, à 15°, est égale à 1,070. Il bout entre 256° et 260°, et s'altère rapidement au contact de l'air humide en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide cuminique.

L'alcool, mélangé avec le chlorure de cuminyle, se convertit en *éther cuminique*.

L'ammoniaque et l'aniline produisent, avec le chlorure de cuminyle, la *cuminamide* et la *cuminanilide*.

Le chlorure de cuminyle attaque plusieurs sels oxygénés à base d'alcali, et forme des acides anhydres. Ainsi, en traitant le cuminate de soude par le chlorure de cuminyle, on obtient l'acide cuminique anhydre :

$$\underbrace{NaO,C^{20}H^{11}O^3}_{\text{Cuminate de soude.}} + \underbrace{C^{20}H^{11}O^2,Cl}_{\text{Chlorure de cuminyle.}} = NaCl + \underbrace{2(C^{20}H^{11}O^3)}_{\text{Acide cuminique anhydre.}}.$$

(M. Gerhardt.)

ACIDE CUMINIQUE ANHYDRE. $C^{20}H^{11}O^{3}$.

C^{20}	1500,00	77,41
H^{11}	137,50	7,09
O^{3}	300,00	15,50
	1937,50	100,00

Propriétés.

L'acide cuminique anhydre, récemment préparé, est oléagineux, insipide, à peu près incolore et inodore, mais il éprouve bientôt une transformation moléculaire et se convertit partiellement en une masse de petits cristaux rhomboïdaux très brillants. Cet acide s'hydrate rapidement au contact de l'air humide. Il donne de la cuminamide lorsqu'on le traite par l'ammoniaque.

Préparation.

Pour obtenir l'acide cuminique anhydre, on introduit dans un ballon de verre du chlorure de cuminyle et du cuminate de soude parfaitement desséché, puis on chauffe ce mélange jusqu'à ce que l'odeur du chlorure de cuminyle ait disparu. Il reste alors dans le ballon une masse sirupeuse qui, traitée par l'eau chaude, abandonne de l'acide cuminique anhydre.

On purifie cet acide en le faisant dissoudre à plusieurs reprises dans de l'éther pur. (M. Gerhardt.)

ACIDE ACÉTOCUMINIQUE ANHYDRE. $C^{24}H^{14}O^{6} = C^{4}H^{3}O^{3},C^{20}H^{11}O^{3}$.

L'acide acétocuminique anhydre est huileux, plus dense que l'eau. Son odeur rappelle celle du vin d'Espagne. Il s'altère rapidement au contact de l'air et se convertit en un mélange d'acide acétique et d'acide cuminique hydratés. Les alcalis le transforment en acétate et en benzoate alcalins. On l'obtient en décomposant le cuminate de soude par le chlorure d'acétyle. (M. Gerhardt.)

ACIDE OENANTHYLOCUMINIQUE ANHYDRE. $C^{34}H^{24}O^{6} = C^{14}H^{13}O^{3},C^{20}H^{11}O^{3}$.

Cet acide est oléagineux, plus pesant que l'eau; son odeur présente de l'analogie avec celle des pommes. Sa vapeur excite la toux. On le produit en faisant réagir le chlorure de cuminyle sur l'œnanthylate de potasse. (MM. Chiozza et Malerba.)

ACIDE CUMINIQUE HYDRATÉ. $C^{20}H^{11}O^3,HO$.

C^{20}	1500,00	73,17
H^{11}	137,50	6,70
O^3	300,00	14,63
HO	112,50	5,50
	2050,00	100,00

Propriétés.

L'acide cuminique hydraté forme des tables prismatiques incolores, dont la saveur est franchement acide et dont l'odeur rappelle un peu celle des punaises. Cet acide fond à 92° et se volatilise vers 250° ; il est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther. Il décompose les carbonates alcalins et produit des sels cristallisables avec la plupart des oxydes métalliques. Sous l'influence d'un courant d'acide chlorhydrique sec, la dissolution de l'acide cuminique dans l'alcool absolu donne un *éther cuminique* $C^4H^5O,C^{20}H^{11}O^3$.

Cet éther est liquide, incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur fort agréable de pomme de reinette; il bout à 240°. Sa vapeur brûle avec une flamme bleuâtre. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide cuminique se dissout, à l'aide d'une douce chaleur, dans l'acide azotique fumant, et donne par l'ébullition un acide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallisable sous la forme d'écailles d'un blanc jaunâtre. Il a pour formule $C^{20}H^{11}(AzO^4)O^4$. C'est l'*acide nitrocuminique*. Si, au lieu d'employer l'acide azotique seul, on se sert d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, on obtient un nouvel acide, l'*acide binitrocuminique* $C^{20}H^{10}(AzO^4)^2O^4$.

Cet acide cristallise en paillettes brillantes, qui sont solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il ne paraît pas se combiner avec les alcalis.

Préparation.

On prépare ordinairement l'acide cuminique en faisant tomber goutte à goutte de l'hydrure de cuminyle sur de la potasse en fusion ; il se dégage de l'hydrogène et il se produit du cuminate de potasse. Ce sel, dissous dans l'eau et décomposé par l'acide azotique, abandonne de l'acide cuminique qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

(MM. Gerhardt et Cahours.)

CUMINAMIDE. $C^{20}H^{13}AzO^2$. — CUMINONITRYLE. $C^{20}H^{11}Az$.

La *cuminamide* $C^{20}H^{13}AzO^2$ s'obtient de trois manières différentes :

1° En soumettant à l'action d'une chaleur graduée le cuminate d'ammoniaque (M. Field).

2° En traitant l'éther cuminique par l'ammoniaque (M. Dumas).

3° En traitant le chlorure de cuminyle par l'ammoniaque (M. Cahours).

La cuminamide se dissout en toutes proportions à froid et à chaud dans l'alcool et dans l'éther. Elle est cristallisable.

Le *cuminonitryle* $C^{20}H^{11}Az$ distille lorsqu'on fait fondre le cuminate d'ammoniaque et qu'on maintient le liquide en ébullition (M. Field).

Le cuminonitryle pur est incolore, très réfringent, d'une odeur forte et agréable, d'une saveur brûlante. Il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

CUMÈNE. $C^{18}H^{12}$.

C^{18}.	1350,00	. . . . .	90,00
H^{12}.	150,00	. . . . .	10,00
	1500,00		100,00

En distillant un mélange formé de 4 parties de baryte et de 1 partie d'acide cuminique cristallisé, on obtient un carbure d'hydrogène, le *cumène* $C^{18}H^{12}$.

Le cumène se rencontre dans les produits de la distillation de la houille et dans l'huile qu'on sépare de l'esprit de bois brut par addition d'eau.

Ce corps bout à 151° ; sa densité de vapeur est 3,96. Il est liquide, insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sous l'influence de l'acide azotique monohydraté et bouillant, il donne une huile pesante, le *cumène nitré* $C^{18}H^{11}(AzO^4)$.

Par une action prolongée de l'acide, cette huile disparaît et produit une masse cristalline, jaunâtre, soluble en partie dans l'ammoniaque. La partie insoluble dans l'ammoniaque constitue un nouveau dérivé du cumène, le *cumène binitré*, qu'on obtient aussi par l'action d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique sur le cumène, et qui a pour formule $C^{18}H^{10}(AzO^4)^2$. Le corps soluble dans l'ammoniaque est de l'acide nitrobenzoïque (M. Abel). Si l'on emploie un acide azotique plus faible, on obtient de l'acide benzoïque.

Le cumène nitré et le cumène binitré, traités par le sulfhydrate d'ammoniaque, donnent deux alcalis nouveaux, la *cumine* $C^{18}H^{13}Az$ et la *nitrocumine* $C^{18}H^{12}(AzO^4)Az$ (MM. Cahours et Nicholson).

Le cumène, traité par l'acide sulfurique donne l'*acide sulfocuménique* qui a pour formule $C^{18}H^{11},S^2O^5,HO$. Le sulfocuménate de baryte a pour formule $BaO,C^{18}H^{11},S^2O^5$.

CUMINE. $C^{18}H^{13}Az$.

C^{18}	1350,00		80,00
H^{13}	162,50		9,62
Az.	175,00		10,38
	1687,50		100,00

Propriétés.

La cumine est une huile jaunâtre, réfractant fortement la lumière. Elle possède une odeur particulière et une saveur brûlante. Refroidie par un mélange de glace et de sel marin, cette base se solidifie en tables carrées qui redeviennent bientôt liquides par une élévation de température.

La cumine est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois et les huiles grasses. Elle se vaporise lentement à la température ordinaire. Sa densité est 0,952 ; son poids d'ébullition est à 225° centigrades.

Récemment distillée, elle est incolore ; mais au contact de l'air, elle jaunit promptement, et devient rougeâtre. Sa vapeur brûle avec une flamme jaune très fuligineuse.

La plupart des sels de cumine sont cristallisables, incolores, solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool. Ils sont anhydres et ont une réaction acide.

La cumine, sous l'influence du brôme, donne un dégagement d'acide bromhydrique et une matière solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et se déposant de sa solution alcoolique en longues aiguilles incolores.

La cumine, traitée par un courant de gaz chloroxycarbonique, se convertit en une masse cristalline qui se dissout dans l'alcool et se dépose de cette dissolution en longues aiguilles semblables au salpêtre : c'est la *carbocumide*.

On obtient la *carbocumide sulfurée* par l'action du sulfure de carbone sur la cumine.

La carbocumide sulfuré est solide, soluble dans l'alcool et se dépose de sa solution alcoolique en longues aiguilles.

Préparation.

La cumine se prépare de la manière suivante : On sature une dissolution alcoolique de cumène nitré, d'abord par du gaz ammoniac et ensuite

par de l'hydrogène sulfuré. La liqueur, abandonnée pendant quelques jours à elle-même, dépose du soufre et perd complétement l'odeur de l'acide sulfhydrique. On la soumet de nouveau à l'action de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré, puis on la distille. Ce traitement répété plusieurs fois, la totalité du cumène nitré est transformée en cumidine. En évaporant alors la liqueur et en reprenant le résidu par de l'acide chlorhydrique, on produit du chlorhydrate de cumidine, qui cristallise par la concentration. Ce sel, distillé avec de la potasse, donne la cumidine.

Pour purifier cette base, on la combine avec l'acide oxalique ; l'oxalate de cumidine est décoloré par le charbon animal, dissous dans l'alcool bouillant, qui le dépose par le refroidissement à l'état de pureté, et décomposé enfin par la potasse caustique. (M. Nicholson.)

NITROCUMINE. $C^{18}H^{12}Az^2O^4 = C^{18}H^{12}(AzO^4)Az$.

C^{18}	1350,00		60,00
H^{12}	150,00		6,66
Az^2	350,00		15,55
O^4	400,00		17,79
	2250,00		100,00

Cette base a été découverte par M. Cahours. Elle cristallise en écailles jaunâtres fusibles à une température inférieure à 100°.

La nitrocumine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle neutralise les acides les plus forts.

Le brôme agit très énergiquement sur la nitrocumine et donne un composé cristallisable qui ne possède plus de propriétés alcalines.

Mise en présence du chlorure de benzoïle, la nitrocumine ne donne rien à froid, mais dès qu'on élève la température à 50° ou 60°, une réaction très vive se manifeste et l'on obtient un produit qui, purifié par des lavages avec de l'eau acidulée, puis avec une liqueur alcaline, et enfin avec de l'eau pure, se dissout facilement dans l'alcool bouillant et s'en sépare presque en entier par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles d'un blanc éclatant. Ce composé a pour formule $C^{32}H^{16}Az^2O^6 = C^{14}H^5O^2$, $C^{18}H^{11}(AzO^4)Az$: c'est la *benzocumide nitrée*.

Les chlorures de cinnamyle et de cumyle donnent des composés analogues par leur contact avec la nitrocumine.

CYANOCUMINE. $CyC^{18}H^{13}Az$.

Le cyanogène se combine directement avec la cumine et forme une nouvelle base, la *cyanocumine* $CyC^{18}H^{13}Az$. Cette base est soluble dans l'alcool ; l'eau la précipite de sa dissolution alcaline. (M. Hoffmann.)

CYMÈNE. $C^{20}H^{14}$.

C^{20}	1500,00	89,55
H^{14}	175,00	10,45
	1675,00	100,00

Le cymène est le carbure d'hydrogène qui préexiste dans l'essence de cumin. Il est liquide, incolore, très réfringent ; son odeur est agréable et rappelle celle de l'essence de citron. Il bout à 175°. Sa densité est égale à 0,861 ; sa densité de vapeur est 4,64. Il se combine avec l'acide sulfurique et forme un acide $C^{20}H^{14}(SO^3)^2$ qui produit avec la baryte un sel représenté par la formule $BaO,C^{20}H^{14}(SO^3)^2,HO$.

Le camphre des laurinées, distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, donne un carbure d'hydrogène isomérique avec le cymène.

L'action de l'acide azotique sur le cymène donne deux acides, l'*acide toluique* et l'*acide nitrotoluique*. Le second acide diffère du premier par la substitution d'une molécule de vapeur nitreuse à 1 équivalent d'hydrogène (M. Noad).

Le cymène, obtenu comme nous l'avons indiqué par la distillation de l'essence de cumin, renferme ordinairement du cuminol dont on le sépare en rectifiant le mélange sur de la potasse qui retient le cuminol à l'état de cuminate de potasse.

ACIDE TOLUIQUE. $C^{16}H^7O^3,HO$.

C^{16}	1200,00	70,58
H^7	87,50	5,14
O^3	300,00	17,64
HO	112,50	6,64
	1700,00	100,00

Propriétés.

L'acide toluique est isomère de l'hydrure d'anisyle et de l'éther benzoïque de l'esprit de bois. Il est soluble dans l'eau bouillante, soluble presque en toutes proportions dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther. Il fond par la chaleur et se sublime en belles aiguilles ; à l'état pur, il est inodore et insipide.

Bouilli avec l'acide azotique concentré, il se convertit en *acide nitrotoluique*. Distillé avec la chaux, il se transforme en *toluène* ou *benzoène*.

L'*éther toluique* $C^4H^5O,C^{16}H^7O^3$ se prépare en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide toluique. Cet éther est un liquide aromatique, d'une saveur un peu amère, bouillant à 228°.

Préparation.

Pour obtenir l'acide toluique, on distille plusieurs fois de suite un mélange formé de 1 partie de cymène, de 6 parties d'eau et de 1 partie d'acide azotique du commerce. Le cymène absorbe des vapeurs nitreuses, se colore en bleu, puis en jaune, devient visqueux et tombe au fond de la cornue. L'opération ne tarde pas alors à être terminée ; on peut l'arrêter dès que la surface du liquide qui passe dans le récipient se recouvre de cristaux blancs. A mesure que la cornue se refroidit, ses parois se tapissent d'aiguilles blanches d'acide toluique.

On purifie cet acide par des cristallisations successives. (M. Noad.)

ACIDE NITROTOLUIQUE. $C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{3},HO$.

L'acide nitrotoluique est peu soluble dans l'eau froide ; il se dissout assez bien à chaud dans l'alcool et se dépose de sa dissolution en beaux prismes à base rhombe, d'un jaune pâle. L'*éther nitrotoluique* $C^{4}H^{5}O$, $C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{3}$ est solide, cristallisable, d'un jaune clair et d'une odeur agréable. L'*éther nitrotoluique de l'esprit de bois* $C^{2}H^{3}O,C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{3}$, est solide et cristallisable.

On obtient l'acide nitrotoluique en attaquant le cymène ou l'acide toluique par l'acide azotique fumant. La réaction est terminée dès qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. La liqueur, étendue d'eau, dépose l'acide nitrotoluique. Après avoir lavé cet acide à l'eau froide, on le dissout dans l'ammoniaque, avec laquelle il forme un sel cristallisable, et l'on décompose le nitrotoluate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique. (M. Noad).

SALICINE. $C^{26}H^{18}O^{14}$.

C^{26}	1950,00	54,54
H^{18}	225,00	6,29
O^{14}	1400,00	39,17
	3575,00	100,00

L'histoire de la salicine et de ses dérivés peut être placée à la suite de celle des huiles essentielles qui ont été considérées comme des hydrures. La salicine, en effet, soumise à l'action des corps oxydants, donne naissance à une huile identique avec l'huile essentielle de reine-des-prés, qui, dans toutes ses réactions, se comporte comme un hydrure. Les travaux de M. Piria sur la salicine ont donné un grand intérêt à l'étude de cette substance.

La salicine a été découverte dans l'écorce de saule par M. Leroux.

M. Buchner l'a signalée, en Allemagne, presque en même temps que M. Leroux, et M. Braconnot l'a trouvée dans plusieurs espèces de saules et de peupliers.

Propriétés.

La salicine cristallise en aiguilles blanches, d'une saveur amère; elle n'exerce aucune action sur les réactifs colorés; elle fond à 120° et se décompose à une température plus élevée.

100 parties d'eau froide dissolvent 5,6 parties de salicine. Cette substance se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool bouillants; elle est insoluble dans l'éther.

Les dissolutions de salicine ont une saveur amère; elles dévient à gauche la lumière polarisée et ne sont troublées ni par le sous-acétate de plomb, ni par le tannin, ni par la gélatine.

L'acide sulfurique concentré colore la salicine en rouge de sang, et produit un acide double, l'*acide sulforufique*, qui forme avec la chaux un sel brun, pulvérulent. Si le mélange est échauffé, il donne, en outre, un corps particulier d'un vert-olive, qui a été nommé *olivine* (M. Mulder).

Sous l'influence des acides étendus et de la synaptase, la salicine se convertit en une nouvelle substance, la *saligénine :*

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}.$$

(M. Piria.)

L'acide chromique transforme la salicine en hydrure de salicyle et en acide formique.

L'acide plombique, ou un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, changent complétement la salicine en acide formique. L'acide azotique étendu convertit à froid la salicine en *hélicine* $C^{26}H^{16}O^{14}$, qui ne diffère de la salicine que par 2 équivalents d'hydrogène. L'action prolongée de l'acide azotique bouillant sur la salicine donne de l'acide oxalique et de l'acide carbazotique. La salicine, traitée par le chlore, produit une série de corps chlorés dérivés par substitution :

$C^{26}H^{17}ClO^{14},4HO$	Chlorosalicine.
$C^{26}H^{16}Cl^{2}O^{14},2HO$	Bichlorosalicine.
$C^{26}H^{15}Cl^{3}O^{14},2HO$	Perchlorosalicine.

La salicine, chauffée au rouge avec un excès de potasse, perd de l'hydrogène et donne de l'oxalate et du salicylate de potasse.

Lorsqu'on distille la salicine sur de la chaux vive, on obtient de l'acide phénique et de l'hydrure de salicyle.

La salicine, mise en présence de l'acétate de plomb ammoniacal, se

combine avec l'oxyde de plomb en perdant 5 équivalents d'eau, et produit un composé qui a pour formule :

$$(PbO)^2,C^{26}H^{13}O^9.$$

Préparation.

Pour obtenir la salicine, il faut épuiser l'écorce de saule par l'eau bouillante, ajouter dans cet extrait du sous-acétate de plomb qui forme un précipité abondant, filtrer la liqueur, enlever l'excès de plomb qu'elle renferme au moyen de l'acide sulfurique, et évaporer convenablement. La salicine cristallise par le refroidissement.

On peut encore faire digérer l'extrait aqueux d'écorce de saule avec de l'oxyde de plomb, filtrer la liqueur et évaporer jusqu'à consistance sirupeuse. La salicine se dépose au bout de quelques jours ; on la purifie par des cristallisations successives (M. Duflos).

CHLOROSALICINE. $C^{26}H^{17}ClO^{14},4HO$.

La chlorosalicine cristallise en longues aiguilles soyeuses et très légères. Elle se dissout dans l'alcool, mais elle est insoluble dans l'éther. La chaleur lui fait perdre son eau de cristallisation. Elle fond ensuite en un liquide transparent, incolore, et enfin se décompose.

Elle est inodore quand elle est pure ; sa saveur est amère.

La synaptase décompose la chlorosalicine en glucose et en *chlorosaligénine*.

BICHLOROSALICINE. $C^{26}H^{16}Cl^2O^{14},2HO$.

La bichlorosalicine pure cristallise en longues aiguilles soyeuses et blanches comme de la neige. Elle est inodore, à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool, et presque insoluble dans l'éther ; sa saveur est légèrement amère. A 100°, elle abandonne toute son eau de cristallisation ; au-dessus de 100°, elle fond en un liquide transparent qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse non cristalline ; à une température plus élevée, elle se décompose. A la distillation, elle donne une liqueur acide et une huile colorée.

La synaptase décompose la bichlorosalicine en glucose et en *bichlorosaligénine*.

PERCHLOROSALICINE. $C^{26}H^{15}Cl^3O^{14},2HO$.

La perchlorosalicine cristallise en petites aiguilles de couleur jaunâtre. Elle est presque entièrement insoluble dans l'eau et très peu soluble

dans l'eau bouillante. Sa saveur est amère. Elle n'a pas d'odeur quand elle est pure. Elle perd à 100° ses 2 équivalents d'eau de cristallisation.

Par l'action de la synaptase, elle paraît donner du glucose et de la *perchlorosaligénine*.

SALIGÉNINE. $C^{14}H^{8}O^{4}$.

C^{14}	1050,00	67,74
H^{8}	100,00	6,45
O^{4}	400,00	25,81
	1550,00	100,00

La salicine se dédouble, comme nous l'avons dit, sous l'influence des acides étendus ou de la synaptase, en glucose et en *saligénine*.

Propriétés.

La saligénine est soluble dans l'alcool et l'éther ; elle cristallise en tables nacrées qui sont douces au toucher ; elle fond à 62°, et se volatilise en partie lorsqu'on l'expose à une température de 100°. Par l'action d'une chaleur prolongée, la saligénine perd 2 équivalents d'eau et se transforme en *salirétine* $C^{14}H^{6}O^{2}$. Les alcalis en dissolution étendue la transforment également en salirétine.

La saligénine, chauffée avec les alcalis en fusion, dégage de l'hydrogène et donne des salicylates alcalins. Les corps oxydants transforment la saligénine en hydrure de salicyle. La solution aqueuse de saligénine produit une belle couleur indigo lorsqu'on la mêle avec les sels de fer au maximum.

Préparation.

C'est en général par la méthode suivante qu'on prépare la saligénine : On mélange intimement 50 grammes de salicine pulvérisée, 3 grammes de synaptase et 200 grammes d'eau distillée. Le tout est introduit dans un flacon de verre qu'on chauffe au bain-marie jusqu'à 40°. La décomposition de la salicine commence alors et s'achève ordinairement dans l'espace de douze heures. La saligénine qui se produit, ne trouvant pas une quantité d'eau suffisante pour se dissoudre, se dépose en grande partie sous forme de rhomboèdres.

Pour extraire la saligénine restée dans les eaux mères, on les agite avec leur propre volume d'éther, qui enlève la saligénine et l'abandonne, par le refroidissement, en lamelles incolores, d'un éclat nacré.

On a pu obtenir les saligénines mono, bi et trichlorées en faisant agir la synaptase sur les salicines mono, bi et trichlorées (M. Piria).

Nous plaçons à la suite de la salicine une substance, la *populine* $C^{40}H^{22}O^{16}$, qui éprouve, sous l'influence des acides étendus ou d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, des transformations analogues à celles que subit la salicine quand on la traite par les mêmes agents. Ainsi les acides étendus, qui convertissent la salicine en glucose et en salirétine :

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Salirétine.}}$$

changent la populine en acide benzoïque, en glucose et en salirétine :

$$\underbrace{C^{40}H^{22}O^{16}}_{\text{Populine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Salirétine.}}$$

La salicine, chauffée avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, donne de l'hydrure de salicyle. On produit également de l'hydrure de salicyle en soumettant à la distillation un mélange formé de populine, d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

POPULINE. $C^{40}H^{22}O^{16}$ (à 100°).

C^{40}	3000,00		61,53
H^{22}	275,00		5,64
O^{16}	1600,00		32,83
	4875,00		100,00

Cette substance a été découverte par M. Braconnot dans l'écorce et les feuilles du tremble (*Populus tremula*).

La populine cristallise en aiguilles brillantes et incolores, d'une saveur sucrée. Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool bouillant et dans les acides concentrés. Elle contient 4 équivalents d'eau de cristallisation qui se dégagent par une dessiccation à 100°.

La synaptase ne fait éprouver aucune altération à la populine.

Pour obtenir la populine, il faut épuiser l'écorce de tremble par l'eau bouillante, verser de l'acétate de plomb dans la liqueur, filtrer et évaporer jusqu'à consistance sirupeuse. La populine se dépose à l'état cristallin par le refroidissement. On décolore cette substance au moyen du noir animal, et on la soumet à une dernière cristallisation.

SALIRÉTINE. $C^{14}H^{6}O^{2}$.

C^{14}	1050,00	79,24
H^{6}	75,00	5,66
O^{2}	200,00	15,10
	1325,00	100,00

La salirétine peut être obtenue, comme on l'a vu, en soumettant la saligénine à des agents qui déterminent la séparation de 2 équivalents d'eau. On l'obtient encore en faisant bouillir une dissolution aqueuse de salicine avec des acides chlorhydrique ou sulfurique étendus.

Elle se présente avec l'aspect d'une substance résineuse, jaunâtre ; elle est insoluble dans l'eau, soluble au contraire dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge.

HÉLICINE. $C^{26}H^{16}O^{14}$.

C^{26}	1950,00	54,92
H^{16}	200,00	5,63
O^{14}	1400,00	39,45
	3550,00	100,00

L'hélicine a été découverte par M. Piria.

Propriétés.

Cette substance cristallise en petites aiguilles blanches et très fines ; elle est très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et insoluble dans l'éther ; elle contient 3 équivalents d'eau de cristallisation ; elle fond à 175° ; sous l'influence des alcalis étendus, des acides ou de la synaptase, elle se dédouble en glucose et en hydrure de salicyle :

$$\underbrace{C^{26}H^{16}O^{14}}_{\text{Hélicine.}} + 4HO = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydrure de salicyle.}}$$

L'hélicine n'agit pas sur les dissolutions métalliques.

L'action du chlore sur l'hélicine humide donne la *chlorhélicine* $C^{26}H^{15}ClO^{14}$ qui, en présence de la synaptase, se dédouble en glucose et en chlorure de salicyle.

Le brôme convertit l'hélicine en *bromhélicine* $C^{26}H^{15}BrO^{14}$.

Préparation.

Pour obtenir l'hélicine, on délaie 1 partie de salicine réduite en poudre dans 10 parties d'acide azotique à 20° Baumé, et l'on place ce mélange dans un vase ouvert. Au bout de vingt-quatre heures, la dissolution de la salicine est complète, surtout quand on a eu soin d'agiter de temps à autre le mélange, et des cristaux d'hélicine se déposent au fond du vase. On exprime ces cristaux dans du papier et l'on achève de les purifier en les lavant avec de l'éther.

HÉLICOÏDINE.

Lorsqu'on fait agir sur la salicine de l'acide azotique marquant seulement 12° Baumé, il se produit un corps nouveau, l'*hélicoïdine* $C^{52}H^{32}O^{24}$ (M. Piria).

L'hélicoïdine se dédouble, sous l'influence de la synaptase, en glucose, en saligénine et en hydrure de salicyle.

HYDRURE DE SALICYLE. $C^{14}H^6O^4 = C^{14}H^5O^4,H$.

C^{14}	1050,00		68,85
H^6	75,00		4,91
O^4	400,00		26,24
	1525,00		100,00

L'hydrure de salicyle est aussi connu sous les noms d'*acide salicyleux*, d'*acide spiroïleux*, d'*huile de fleurs de reine-des-prés*, etc. Extrait en 1835 par Pagenstecher des fleurs de reine-des-prés, il a été reproduit artificiellement par M. Piria, en traitant la salicine par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

MM. Dumas et Ettling ont, les premiers, démontré l'identité de l'hydrure de salicyle avec l'huile de fleurs de reine-des-prés.

Propriétés.

L'hydrure de salicyle est liquide, incolore, et d'une odeur qui rappelle celle des amandes amères ; sa saveur est âcre et brûlante ; il tache la peau en jaune : ces taches disparaissent rapidement à l'air. Sa densité à 13° est égale à 1,173 ; il bout à 196°. La densité de sa vapeur est 4,276. Il est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Il se solidifie lorsqu'on l'expose à un froid de — 20°. L'hydrure de salicyle ne rougit pas le tournesol ; il colore en violet les sels de fer au maximum ; il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Les dissolutions d'hydrure de salicyle n'exercent aucune action sur la lumière polarisée.

Le chlore attaque vivement l'hydrure de salicyle et produit un *chlorure de salicyle* $C^{14}H^5O^4,Cl$ qui est solide et cristallisable (Lœwig). On obtient un *chlorure de salicyle* liquide, en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le salicylate de méthylène. (M. Gerhardt.)

L'action prolongée du chlore sur l'hydrure de salicyle donne un acide particulier, de couleur rouge, qui forme des sels rouges avec les alcalis et les bases alcalino-terreuses. (M. Lœwig.)

Le brôme convertit l'hydrure de salicyle en *bromure de salicyle* $C^{14}H^5O^4,Br$.

Quand on distille un mélange d'iodure de potassium et d'hydrure de salicyle, il se sublime un corps brun qui paraît être l'iodure de salicyle. (M. Lœwig.)

L'hydrure de salicyle peut être considéré comme produit par la combinaison d'un équivalent d'hydrogène avec un radical hypothétique, le *salicyle* $C^{14}H^5O^4$, qui, en présence des bases, abandonne l'hydrogène avec lequel il est uni pour former des salicylures :

$$C^{14}H^5O^4,H + MO = HO + M,C^{14}H^5O^4.$$

On peut l'envisager encore comme un *acide salicyleux* $C^{14}H^5O^3,HO$ qui, en présence des bases, perd 1 équivalent d'eau comme les acides hydratés, et forme des salicylites :

$$C^{14}H^5O^3,HO + MO = HO + MO,C^{14}H^5O^3.$$

L'acide salicyleux (hydrure de salicyle) décompose à froid les carbonates alcalins. Plusieurs salicylites cristallisent facilement. Ce sont :

Le salicylite neutre de potasse.	$KO,C^{14}H^5O^3,2HO$.
Le salicylite acide de potasse	$KO,(C^{14}H^5O^3)^2$.
Le salicylite neutre de soude	»
Le salicylite acide de soude	$NaO,(C^{14}H^5O^3)^2$.
Le salicylite neutre d'ammoniaque.	$AzH^3,HO,C^{14}H^5O^3$.
Le salicylite neutre de baryte	$BaO,C^{14}H^5O^3,2HO$.
Le salicylite neutre de plomb	»
Le salicylite basique de plomb.	$(PbO)^2,C^{14}H^5O^3$.
Le salicylite neutre de cuivre	$CuO,C^{14}H^5O^3$.

La plupart des salicylites s'altèrent au contact de l'air humide : ils absorbent de l'oxygène, se colorent en brun, puis en noir, et dégagent une odeur de rose très prononcée. De tous les salicylites, celui de potasse se décompose le plus rapidement : il donne de l'acétate de potasse et un acide nouveau, l'*acide mélanique*, qui a pour formule $C^{20}H^8O^{10}$. (M. Piria.)

Cette réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{2(KO,C^{14}H^5O^3)}_{\text{Salicylite de potasse.}} + O^6 + 4HO = 2(KO,C^4H^3O^3) + \underbrace{C^{20}H^8O^{16}}_{\text{Acide mélanique.}}.$$

L'acide mélanique présente l'aspect du noir de fumée ; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et les dissolutions alcalines.

Les salicylites alcalins produisent, avec l'acide sulfureux, des combinaisons cristallisables. Les mêmes composés se forment par l'action des bisulfites alcalins sur l'hydrure de salicyle. (M. Bertagnini.)

Le salicylite de cuivre, soumis à la distillation, donne un corps cristallin, le *parasalicyle* $C^{14}H^5O^3$. (M. Ettling.)

Il est à remarquer que l'acide salicyleux (hydrure de salicyle) $C^{14}H^6O^4$ est isomérique avec l'acide benzoïque hydraté $C^{14}H^5O^3,HO$, et qu'il possède la même densité de vapeur.

L'acide salicyleux produit avec le gaz ammoniac un composé nommé *salhydramide*, qui a pour formule $C^{42}H^{18}Az^2O^6$.

L'acide azotique réagit également sur l'acide salicyleux et donne un *acide nitrosalicyleux* $C^{14}H^4(AzO^4)O^3,HO$.

Préparation.

L'huile que l'on retire des fleurs de reine-des-prés (*Spiræa ulmaria*) ne préexiste pas dans la fleur ; elle paraît prendre naissance au moment même de la distillation. En distillant les fleurs, on obtient un mélange d'hydrure de salicyle, d'un carbure d'hydrogène isomérique avec l'essence de térébenthine et d'une substance analogue au camphre ; en agitant ce mélange et en le distillant de nouveau, l'hydrure reste en combinaison avec l'alcali, tandis que les deux autres huiles passent à la distillation. On isole ensuite l'hydrure au moyen de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on veut obtenir de grandes quantités d'hydrure de salicyle, il vaut mieux préparer ce corps avec la salicine. On mêle intimement 3 parties de bichromate de potasse et 3 parties de salicine. Ce mélange est introduit dans une cornue où l'on verse successivement 24 parties d'eau et 4, 5 parties d'acide sulfurique étendu de 12 parties d'eau, en ayant soin d'agiter la cornue après chaque addition. La réaction commence à froid et s'achève dans l'espace de trois quarts d'heure. Lorsqu'elle paraît terminée, on fait communiquer la cornue avec un récipient bien refroidi et on la chauffe modérément : il distille alors de l'eau, de l'acide formique et une huile rougeâtre qui est l'hydrure de salicyle. L'opération doit être arrêtée dès que le liquide passant à la distillation cesse d'être opalin. L'hydrure de salicyle est enlevé au moyen d'une pipette, mis en contact pendant vingt-quatre heures avec du chlorure de calcium fondu et soumis à une dernière distillation. (M. Piria.)

SALHYDRAMIDE. $C^{42}H^{18}Az^2O^6$.

C^{42}	3150,00	72,83
H^{18}	225,00	5,20
Az^2	350,00	8,09
O^6	600,00	13,88
	4325,00	100,00

L'action du gaz ammoniac sec sur l'hydrure de salicyle donne la *salhydramide* $C^{42}H^{18}Az^2O^6$.

La salhydramide cristallise en prismes brillants, d'un jaune d'or. Elle est fusible, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau. Elle forme, avec le chlore et le brôme, deux composés particuliers, la *salhydramide trichlorée* $C^{42}H^{15}Cl^3Az^2O^6$ et la *salhydramide tribromée* $C^{42}H^{15}Br^3Az^2O^6$. Elle se combine avec l'oxyde de cuivre, et donne une liqueur vert-émerande qui laisse déposer des lamelles brillantes de même couleur.

Il existe encore des combinaisons de salhydramide avec l'oxyde de plomb et le sesqui-oxyde de fer.

L'hydrogène sulfuré agit sur la salhydramide : il se produit un composé pulvérulent, le *thiosalicol*, qui a pour formule $C^{14}H^6S^2O^2$. (M. Cahours.)

La salhydramide se prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec à travers une dissolution alcoolique d'hydrure de salicyle. Il se forme immédiatement de nombreuses aiguilles jaunâtres qui se redissolvent par l'action d'une douce chaleur, et se déposent de nouveau par le refroidissement de la liqueur.

CHLORURES DE SALICYLE.

Chlorure de salicyle solide (*acide chlorosalicyleux*). $C^{14}H^5O^4,Cl = C^{14}H^4ClO^3,HO$. — Ce corps présente l'aspect de lamelles rectangulaires incolores. Son odeur est désagréable, sa saveur poivrée. Il est fusible, volatil, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, et les alcalis fixes. Les acides le précipitent de sa dissolution dans les alcalis sans l'altérer : de là le nom d'*acide chlorosalicyleux* qu'on lui donne quelquefois.

Le chlorure de salicyle (acide chlorosalicyleux) $C^{14}H^4ClO^3,HO$ forme avec les bases des composés bien définis.

Le *chlorosalicylite de potasse* cristallise en paillettes brillantes de couleur rouge.

On connaît un *chlorosalicylite de baryte* $BaO,C^{14}H^4ClO^3,HO$, qui est cristallin et de couleur jaune.

Pour obtenir le chlorure de salicyle solide, on fait arriver un courant

de chlore sec dans de l'hydrure de salicyle. La réaction est vive : il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique, et le liquide s'échauffe beaucoup. En le refroidissant après que le dégagement d'acide a cessé, on détermine la précipitation du chlorure de salicyle. Ce corps est purifié par des cristallisations successives dans l'alcool.

(M. Loewig.)

Chlorure de salicyle liquide. $C^{14}H^5O^4,Cl$.—Ce chlorure est légèrement jaunâtre; il fume à l'air et se décompose au contact de l'eau en acide chlorhydrique et en acide salicylique. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il donne de l'acide chlorhydrique, du chlorure de chlorobenzoïle, et un abondant résidu de charbon.

On prépare le chlorure de salicyle liquide en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le salicylate de méthylène (*huile de Gaultheria procumbens*). La réaction, qui est très vive, s'opère à froid. Lorsqu'elle paraît terminée, on chauffe à 160° le produit obtenu, afin de chasser l'oxychlorure de phosphore avec lequel il est mélangé.

(M. Gerhardt.)

BROMURE DE SALICYLE. $C^{14}H^5O^4,Br$.

C^{14}	1050,00	41,79
H^5	62,50	2,48
O^4	400,00	15,92
Br	1000,00	39,81
	2512,50	100,00

Le bromure de salicyle cristallise en aiguilles incolores; il forme, comme le chlorure de salicyle, des combinaisons définies avec les bases. On peut donc le considérer comme un *acide bromosalicyleux* et écrire sa formule de la manière suivante : $C^{14}H^4BrO^3,HO$.

Le bromure de salicyle s'obtient en traitant l'hydrure de salicyle par une petite quantité d'eau bromée.

Sous l'influence d'un excès d'eau bromée, l'hydrure de salicyle donne le *bromure de salicyle bromé* $C^{14}H^4O^4,Br^2$. Ce corps est cristallisable, de couleur jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. (M. Heerlein.)

L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le bromure de salicyle produit le *thiosalicol bromé* $C^{14}H^5BrO^2S^2$. (M. Heerlein.)

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une dissolution alcoolique de bromure de salicyle bromé, il se forme du *bisulfhydrate de thiosalicol bibromé* $C^{14}H^4Br^2O^2S^2,2HS$. (M. Heerlein.) (M. Loewig.)

ACIDE NITROSALICYLEUX. $C^{14}H^5(AzO^4)O^4$.

Cet acide cristallise en prismes jaunes et transparents. Il est inodore, d'une saveur âcre, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther ; ses sels détonent par l'action de la chaleur.

L'ammoniaque le colore en rouge de sang foncé ; le perchlorure de fer en rouge-cerise.

L'acide nitrosalicyleux se prépare en traitant à une douce chaleur l'hydrure de salicyle par l'acide azotique ordinaire. (M. Loewig.)

ACIDE SALICYLIQUE ANHYDRE. $C^{14}H^5O^5$.

C^{14}	1050,00	65,11
H^5	62,50	3,87
O^5	500,00	31.02
	1612,50	100,00

L'acide salicylique anhydre est blanc, visqueux, soluble à chaud dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau qui l'hydrate lentement. Pour l'obtenir, on fait réagir l'oxychlorure de phosphore sur le salicylate de soude desséché. Il se produit une matière blanche, extrêmement dure, qui, traitée par l'alcool bouillant, cède à ce dissolvant tout l'acide salicylique anhydre qu'elle contient.

La formation de l'acide salicylique anhydre est toujours accompagnée de la production d'une substance neutre, la *salicylide*, qui a pour formule : $C^{14}H^4O^4$.

L'équation suivante fera comprendre l'action exercée par l'oxychlorure de phosphore sur le salicylate de soude :

$$\underbrace{4(NaO,C^{14}H^5O^5)}_{\text{Salicylate de soude.}} + PhO^2Cl^3 = \underbrace{2(C^{14}H^4O^4)}_{\text{Salicylide.}} + \underbrace{2(C^{14}H^5O^5)}_{\text{Ac. salicylique anhydre.}} + NaCl + 3NaO,PhO^5 + 2HCl.$$

(M. Gerhardt.)

ACIDE ACÉTOSALICYLIQUE ANHYDRE. $C^{18}H^8O^8 = C^{14}H^5O^5,C^4H^3O^3$.

Cet acide est fort peu stable ; on le produit en versant du chlorure d'acétyle sur le salicylate de soude desséché. (M. Gerhardt.)

ACIDE BENZOSALICYLIQUE ANHYDRE. $C^{28}H^{10}O^8 = C^{14}H^5O^5,C^{14}H^5O^3$.

L'acide benzosalicylique est visqueux, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau qui le décompose en acide benzoïque et en acide salicylique.

On obtient l'acide benzosalicylique en traitant le salicylate de soude desséché par le chlorure de benzoïle. (M. Gerhardt.)

ACIDE SALICYLIQUE HYDRATÉ. $C^{14}H^5O^5,HO$.

C^{14}	1050,00	60,86
H^5	62,50	3,62
O^5	500,00	28,98
HO	112,50	6,54
	1725,00	100,00

Propriétés.

L'acide salicylique hydraté ressemble à l'acide benzoïque. Comme ce dernier, il se dissout dans l'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement en aiguilles satinées très solubles dans l'alcool et l'éther; l'esprit de bois le dissout, surtout à chaud.

La dissolution aqueuse de l'acide salicylique n'agit pas sur la lumière polarisée (Bouchardat). Elle est colorée en noir par les sels de sesquioxyde de fer.

L'acide salicylique fond à 158°; à une température plus élevée, il se réduit en vapeurs sans se décomposer. Lorsqu'on le distille en présence d'un excès de chaux, il se dédouble en acide carbonique et en *acide phénique :*

$$\underbrace{C^{14}H^5O^5,HO}_{\text{Acide salicylique hydraté.}} + 2CaO = 2(CaO,CO^2) + \underbrace{C^{12}H^5O,HO}_{\text{Acide phénique hydraté.}}.$$

(M. Gerhardt.)

Tous les salicylates alcalins donnent à la distillation de l'acide phénique pur. (M. Gerhardt.)

Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu et du peroxyde de manganèse, l'acide salicylique produit de l'acide formique.

Le chlore, le brôme réagissent sur l'acide salicylique, et donnent des acides chlorés et bromés dérivés de l'acide salicylique par substitution. En traitant l'acide salicylique par l'acide azotique fumant, on obtient de l'*acide nitrosalicylique*, identique avec l'*acide indigotique*. (M. Gerhardt.)

Lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur de l'acide salicylique bien sec et réduit en poudre, il se change en une masse gommeuse que l'eau froide dissout facilement : on produit dans cette circonstance un *acide sulfosalicylique* qui forme, avec la plupart des bases, des sels solubles.

Si l'on porte un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide salicylique à une température de 60° à 70°, et si l'on projette peu à peu dans le liquide du chlorate de potasse en cristaux, une réaction très vive se ma-

nifeste ; la matière s'échauffe considérablement, et bientôt il se dépose au fond du ballon une huile rougeâtre contenant une quantité notable de *chloranile* que l'on peut extraire au moyen de l'alcool.

Préparation.

L'acide salicylique se prépare ordinairement en chauffant l'hydrure de salicyle (*acide salicyleux*) avec un excès de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène. Le salicylate, ainsi formé, est décomposé par l'acide chlorhydrique ; l'acide salicylique, mis en liberté, est purifié par cristallisation.

Pour obtenir de grandes quantités d'acide salicylique, il est préférable d'employer la salicine : on projette peu à peu de la salicine pulvérisée dans de la potasse en fusion ; une vive effervescence se manifeste dans la masse, de l'hydrogène se dégage, et du salicylate de potasse se produit. Ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique donne l'acide salicylique.

Il faut avoir soin de ne pas dépasser en chauffant la température de 400° et de maintenir toujours la potasse en excès, car autrement la majeure partie de la salicine se convertit en une matière résineuse, et l'on n'obtient qu'une petite quantité d'acide salicylique. (M. Gerhardt.)

L'essence de Wintergreen des parfumeurs (*salicylate de méthylène*) se transforme rapidement en acide salicylique sous l'influence d'une dissolution bouillante de potasse.

L'indigo et la coumarine, traitées à une haute température par la potasse, donnent de l'acide salicylique.

SALICYLATES.

L'acide salicylique forme avec la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, la chaux, la magnésie et l'oxyde de zinc, des sels solubles et cristallisables : avec les oxydes de plomb, de cuivre et d'argent, il produit des sels peu solubles à froid. Le salicylate de plomb se dissout facilement dans l'eau à la température de l'ébullition, et se dépose par le refroidissement sous la forme d'aiguilles brillantes et incolores.

Voici les formules des principaux salicylates :

Salicylate de potasse.	$KO,C^{14}H^5O^5,HO$.
Salicylate d'ammoniaque . .	$AzH^3,HO,C^{14}H^5O^5$.
Salicylate de baryte.	$BaO,C^{14}H^5O^5,HO$.
Salicylate de baryte, à 215° .	$BaO,C^{14}H^5O^5$.
Salicylate de chaux	$CaO,C^{14}H^5O^5,2HO$.
Salicylate de plomb.	$PbO,C^{14}H^5O^5,HO$.
Salicylate d'argent.	$AgO,C^{14}H^5O^5$.

Nous placerons ici un acide particulier, l'*acide ampélique*, qui est isomérique avec l'acide salicylique.

ACIDE AMPÉLIQUE.

L'acide ampélique est blanc, inodore, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. Il fond vers 200° et distille sans altération. Pour l'obtenir, on fait agir de l'acide azotique concentré sur les huiles de schiste bouillant entre 80° et 150° ; il se produit de l'acide ampélique, de l'acide carbazotique et une matière floconneuse. Ces deux dernières substances étant peu solubles, se déposent par la concentration de la liqueur. Après avoir décanté les eaux mères, on les neutralise par l'ammoniaque, et l'on évapore à sec. Le résidu est traité par l'alcool, qui dissout l'ampélate d'ammoniaque et sépare ce sel d'une petite quantité de carbazotate d'ammoniaque avec lequel il est mélangé. On évapore à sec la dissolution alcoolique, et l'on reprend l'ampélate d'ammoniaque par l'alcool froid. Une dernière évaporation donne ce sel à l'état de pureté.

En versant de l'acide azotique dans une dissolution aqueuse d'ampélate d'ammoniaque, on met en liberté l'acide ampélique.

(M. Laurent.)

ACTION DU CHLORE SUR L'ACIDE SALICYLIQUE.

Lorsqu'on fait réagir le chlore sur l'acide salicylique ou sur les salicylates alcalins, il peut se former différents produits. Si l'acide salicylique est en excès, il se produit de l'*acide chlorosalicylique*. Si le chlore est en excès, on obtient de l'*acide bichlorosalicylique*.

L'acide bichlorosalicylique $C^{14}H^{3}Cl^{2}O^{5},HO$ cristallise en aiguilles, en écailles ou en octaèdres ; il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique le dissout à l'aide d'une douce chaleur et l'abandonne en partie par le refroidissement. L'acide azotique concentré l'attaque avec facilité à chaud et finit par le dissoudre : la solution laisse déposer en se refroidissant de belles lames jaunes.

Distillé à deux ou trois reprises sur du sable mêlé d'une petite quantité de baryte ou de chaux caustique, il se décompose entièrement et se transforme en *acide chlorophénésique*.

Les *bichlorosalicylates* sont peu connus.

L'éther bichlorosalicylique de l'alcool $C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{3}Cl^{2}O^{5}$ est solide et cristallisable ; on le prépare en faisant passer un courant de chlore dans l'éther salicylique.

Le chlore, en agissant sur le salicylate de méthylène, produit l'*éther bichlorosalicylique de l'esprit de bois* $C^2H^3O,C^{14}H^3Cl^2O^5$. (M. Cahours.)

ACTION DU BRÔME SUR L'ACIDE SALICYLIQUE.

L'action du brôme sur l'acide salicylique donne naissance à trois acides dérivés par substitution de l'acide salicylique.

L'*acide bromosalicylique* $C^{14}H^4BrO^5,HO$ est très peu soluble dans l'eau, même bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en prismes incolores très brillants, fusibles à une température peu élevée. Soumis à la distillation, il se décompose.

L'acide bromosalicylique forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque des sels cristallisables. Il donne avec les sels de peroxyde de fer la couleur violette caractéristique que produit l'acide salicylique avec le même réactif. Distillé avec la baryte, il se convertit en un composé huileux qui a reçu le nom d'*acide bromophénasique*, et qui a pour formule $C^{12}H^5BrO^2$.

La préparation de l'acide bromosalicylique est très simple : il suffit de verser goutte à goutte du brôme sur de l'acide salicylique en excès que l'on broie dans un mortier, de traiter la masse ainsi obtenue par une petite quantité d'alcool froid pour enlever l'acide salicylique non attaqué et de la dissoudre ensuite dans l'alcool bouillant, qui dépose en se refroidissant des cristaux d'acide bromosalicylique.

On connaît l'*éther bromosalicylique de l'alcool* $C^4H^5O,C^{14}H^4BrO^5$ et l'*éther bromosalicylique de l'esprit de bois* $C^2H^3O,C^{14}H^4BrO^5$ (MM. Cahours et Gerhardt).

L'*acide bibromosalicylique* $C^{14}H^3Br^2O^5,HO$ est incolore quand il est pur, ou d'un jaune très légèrement rosé ; il est à peine soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther. Il fond à la température de 150° environ. Distillé avec de la baryte, il donne de l'*acide bromophénisique*. L'acide azotique à 36° le dissout facilement à l'aide de l'ébullition : il se dégage des vapeurs rutilantes mêlées de brôme, et la liqueur laisse déposer par le refroidissement une matière jaune cristallisée qui présente les caractères de l'acide carbazotique.

Pour obtenir l'acide bibromosalicylique, on laisse tomber goutte à goutte du brôme sur de l'acide salicylique que l'on triture dans un mortier. La réaction, qui d'abord est très vive, devient de moins en moins énergique. Lorsqu'elle paraît terminée, on jette le produit sur un filtre, et après l'avoir lavé à grande eau, on le dissout à chaud dans l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique sépare de la dissolution ammoniacale des flocons blancs d'acide bibromosalicylique qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Les *bibromosalicylates* à base d'alcali sont moins solubles dans l'eau que les bromosalicylates correspondants.

L'*éther bibromosalicylique de l'alcool* $C^4H^5O,C^{14}H^3Br^2O^5,HO$, l'*éther bibromosalicylique de l'esprit de bois* $C^2H^3O,C^{14}H^3Br^2O^5$ sont solides et cristallisables (M. Cahours).

L'*acide tribromosalicylique* $C^{14}H^2Br^3O^5,HO$ forme de petits prismes jaunâtres très durs, faciles à réduire en poudre, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther. Cet acide produit avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels cristallisables et peu solubles à froid. La dissolution du sel ammoniacal donne, avec les sels d'argent, un précipité orangé foncé, et avec les sels de plomb un précipité jaune.

Distillé avec la baryte, l'acide tribromosalicylique donne de l'*acide bromophénisique.*

On obtient l'acide tribromosalicylique en traitant l'acide salicylique par le brôme, sous l'influence de la radiation solaire. (M. Cahours.)

ESSENCE DE GAULTHERIA PROCUMBENS. — SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE.

$C^{16}H^8O^6 = C^2H^3O,C^{14}H^5O^5$.

C^{16}	1200,00	63,15
H^8	100,00	5,26
O^6	600,00	31,59
	1900,00	100,00

En examinant une essence connue dans le commerce sous le nom d'*essence de Gaultheria procumbens*, M. Cahours a reconnu son identité avec le *salicylate de méthylène* que l'on obtient facilement en distillant un mélange de 2 parties d'esprit de bois, 2 parties d'acide salicylique et 1 partie d'acide sulfurique.

L'huile brute de *Gaultheria procumbens* contient, outre le salicylate de méthylène, un carbure d'hydrogène, le *gaulthérylène*, isomérique avec l'essence de térébenthine.

Le gaulthérylène $C^{20}H^{16}$ est une huile incolore, très mobile. Son odeur, assez agréable, se rapproche de celle de l'essence de poivre. Il entre en ébullition à 160°. Sa densité est 4,92.

Le salicylate de méthylène est liquide. Sa densité à 10° est 1,18 ; sa densité de vapeur, qui est 5,42, correspond à 2 volumes. Sa saveur est chaude et aromatique. Il est peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Les dissolutions aqueuses de salicylate de méthylène sont colorées en violet par les sels de fer au maximum.

Le salicylate de méthylène jouit de la propriété remarquable de se

combiner avec les bases pour former des sels qui ont reçu le nom de *gaulthérates*, le salicylate de méthylène prenant le nom d'*acide gaulthérique*.

Les gaulthérates de potasse et de soude se dissolvent en forte proportion dans l'eau ; le gaulthérate de strontiane est assez soluble dans ce liquide; les gaulthérates de baryte, de cuivre et de plomb sont insolubles. Un acide ajouté à ces composés met l'acide gaulthérique en liberté.

Le salicylate de méthylène, distillé sur la chaux ou la baryte, se dédouble en acide carbonique et en anisol.

$$\underbrace{C^2H^3O,C^{14}H^5O^5}_{\text{Salicylate de méthylène.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Anisol.}}$$

Le salicylate de méthylène, soumis à l'action du chlore et du brôme, donne les composés suivants :

$C^2H^3O,C^{14}H^4ClO^5$.	Salicylate de méthylène chloré.
$C^2H^3O,C^{14}H^3Cl^2O^5$	Salicylate de méthylène bichloré.
$C^2H^3O,C^{14}H^4BrO^5$.	Salicylate de méthylène bromé.
$C^2H^3O,C^{14}H^3Br^2O^5$	Salicylate de méthylène bibromé.

(M. Cahours.)

Ces corps sont acides, comme le salicylate de méthylène, et se transforment, sous l'influence des alcalis, en salicylates chlorés et bichlorés, ou en salicylates bromés et bibromés. Les composés précédents, distillés avec du bicyanure de mercure bien sec, donnent de nouveaux produits dans lesquels le chlore et le brôme se trouvent remplacés par le cyanogène.

L'acide azotique fumant change le salicylate de méthylène en *nitrosalicylate de méthylène* $C^2H^3O,C^{14}H^4(AzO^4)O^5$, qui est identique avec l'*indigotate de méthylène*. Un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant transforme le salicylate de méthylène en *salicylate de méthylène binitrique* $C^2H^3O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5$, et en *salicylate de méthylène trinitrique* $C^2H^3O,C^{14}H^2(AzO^4)^3O^5$.

Le perchlorure de phosphore attaque vivement le salicylate de méthylène en produisant de l'acide chlorhydrique, de l'éther méthylchlorhydrique, de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de salicyle liquide (M. Gerhardt).

Le chlorure de benzoïle convertit à chaud le salicylate de méthylène en *benzoate de méthylsalicyle*. On obtient dans les mêmes conditions le cuminate et le succinate de méthylsalicyle (M. Gerhardt).

SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE BROMÉ. $C^2H^3O,C^{14}H^4BrO^5$.

Le salicylate de méthylène bromé est presque complétement insoluble

dans l'eau, très soluble au contraire dans l'alcool : il se dissout avec facilité dans l'éther. Il fond à 55° et se combine avec les bases.

SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE BIBROMÉ. $C^2H^3O,C^{14}H^3Br^2O^5$.

Le salicylate de méthylène bibromé cristallise en prismes incolores, fusibles à 145°, volatils, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, surtout à chaud, solubles dans les alcalis avec lesquels il forme des combinaisons cristallisées.

ACTION DU CHLORE SUR LE SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE.

Le chlore se comporte comme le brôme en présence du salicylate de méthylène.

Le *salicylate de méthylène monochloré* est très difficile à obtenir pur.

Le *salicylate de méthylène bichloré* $C^2H^3O,C^{14}H^3Cl^2O^5$ se présente sous la forme d'aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 100°, volatiles sans décomposition, solubles dans les alcalis.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LE SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE.

L'acide azotique fumant transforme le salicylate de méthylène en *indigotate de méthylène.*

Si, au lieu d'acide azotique fumant, on emploie un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, il se forme du *salicylate de méthylène binitrique* $C^2H^3O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5$. Ce corps cristallise en écailles d'un blanc légèrement jaunâtre. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau. Il fond entre 124° et 125° en un liquide d'un jaune clair qui se prend par le refroidissement en une masse fibreuse. Chauffé avec précaution dans un petit tube bouché ou dans une cornue de verre, il se volatilise en entier sous forme de lamelles minces très brillantes; chauffé rapidement, il éprouve une décomposition complète en laissant dégager une fumée noire et donnant un abondant résidu charbonneux. Il se comporte avec les bases alcalines comme un véritable acide.

Le salicylate de méthylène binitrique est décomposé par une dissolution concentrée de potasse, et forme du *salicylate de potasse binitrique*, qui, traité par l'acide sulfurique au maximum de concentration, met en liberté de l'*acide salicylique binitrique* $C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5,HO$. Cet acide cristallise en aiguilles soyeuses et incolores; il est soluble dans l'alcool et

l'éther ; il fond à une température peu élevée et se sublime sans altération lorsqu'on le chauffe avec précaution.

Les eaux mères du salicylate de méthylène binitrique donnent, par l'évaporation, des tables jaunâtres et transparentes de *salicylate de méthylène trinitrique* $C^2H^3O,C^{14}H^2(AzO^4)^3O^5$.

ÉTHER SALICYLIQUE. $C^{18}H^{10}O^6 = C^4H^5O,C^{14}H^5O^5$.

C^{18}	1350,00	65,06
H^{10}	125,00	6,02
O^6	600,00	28,92
	2075,00	100,00

A l'état pur, l'éther salicylique est incolore, plus pesant que l'eau. Il bout à 225° ; il jouit de la propriété de se combiner avec les bases pour former de véritables sels.

La baryte caustique transforme l'éther salicylique en un composé qui a reçu le nom de *phénéthol* ou de *salithol*, et qui représente de l'éther salicylique moins 2 molécules d'acide carbonique.

Le chlore attaque vivement l'éther salicylique et donne naissance à des produits cristallisés dérivés par substitution.

Le brôme agit sur l'éther salicylique. S'il est en petite quantité, il se forme de l'*éther salicylique monobromé* $C^4H^5O,C^{14}H^4BrO^5$ très soluble dans l'alcool, et cristallisable en aiguilles fines. Si le brôme est en excès, il se produit de l'*éther salicylique bibromé* $C^4H^5O,C^{14}H^3Br^2O^5$. Cet éther est volatil, très peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant : il se combine avec la potasse. L'addition d'un acide minéral le précipite de cette combinaison.

L'acide azotique fumant convertit l'éther salicylique en *éther indigotique* ou *nitrosalicylique*. L'acide binitrosalicylique forme l'*éther binitrosalicylique* $C^4H^5O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5$, qui présente, comme tous les autres éthers de la même série, les caractères des acides.

L'action du perchlorure de phosphore sur l'éther salicylique donne du chlorure de salicyle liquide.

Quand on fait réagir le chlorure de benzoïle sur l'éther salicylique, on obtient du *benzoate d'éthylsalicyle* (M. Gerhardt).

L'éther salicylique se prépare en distillant un mélange formé de 2 parties d'alcool absolu, 1 partie 1/2 d'acide salicylique et 1 partie d'acide sulfurique. (M. Cahours.)

SALICYLATE D'AMYLÈNE. $C^{24}H^{16}O^{6} = C^{10}H^{11}O,C^{14}H^{5}O^{5}$.

C^{24}	1800,00	69,23
H^{16}	200,00	7,69
O^{6}	600,00	23,08
	2600,00	100,00

Cet éther est oléagineux ; il bout à 250°.

Le chlorure de benzoïle l'attaque à chaud et le convertit en *benzoate d'amylsalicyle*.

On obtient le salicylate d'amylène en soumettant à la distillation un mélange fait à parties égales d'huile de pomme de terre et de chlorure de salicyle liquide. (M. Drion.)

SALICYLAMIDE. $C^{14}H^{5}O^{4},AzH^{2}$.

C^{14}	1050,00	61,31
H^{7}	87,50	5,10
O^{4}	400,00	23,35
Az.	175,00	10,24
	1712,50	100,00

La salicylamide est cristallisable, fusible, volatile, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Pour l'obtenir, on introduit dans un flacon 1 volume de salicylate de méthylène, 6 volumes environ d'ammoniaque caustique, et, après avoir agité, on abandonne le mélange à lui-même jusqu'à ce que l'éther méthylosalicylique soit dissous. On évapore alors la liqueur jusqu'à siccité et l'on soumet le résidu à la distillation. La salicylamide passe dans le récipient sous la forme d'une huile jaunâtre qui se prend bientôt en une masse cristalline d'un jaune de soufre. On la purifie par des cristallisations réitérées dans l'éther.

Les composés dans lesquels une partie de l'hydrogène du salicylate de méthylène se trouve remplacée par du chlore, du brôme, de l'acide hypoazotique, donnent des composés qui correspondent à la salicylamide. On a obtenu aussi la *chlorosalicylamide*, la *bromosalicylamide*, la *nitrosalicylamide* ou *anilamide* (M. Cahours).

Il résulte des recherches importantes de M. Cahours, dont nous venons de donner le résumé :

1° Que l'esprit de bois préexiste dans la végétation, et qu'il forme un

éther salicylique qui n'est autre chose que de l'huile de *Gaultheria procumbens;*

2° Que certains éthers peuvent se combiner aux bases et jouer le rôle d'acides.

SÉRIE PHÉNIQUE.

Lorsqu'on traite par un excès de chaux ou de baryte l'acide salicylique ou ses dérivés par substitution, l'éther salicylique ou le salicylate de méthylène, on obtient un composé correspondant de la série phénique, comme le fait voir le tableau suivant :

$C^{14}H^5O^5,HO$	$+ 2BaO =$	$C^{12}H^5O,HO$	$+ 2(BaO,CO^2)$.	
Acide salicylique.		Acide phénique.		
$C^{14}H^4ClO^5,HO$	$+ 2BaO =$	$C^{12}H^4ClO,HO$	$+ 2(BaO,CO^2)$.	
Acide monochlorosalicylique.		Acide chlorophénasique.		
$C^{14}H^3Cl^2O^5,HO$	$+ 2BaO =$	$C^{12}H^3Cl^2O,HO$	$+ 2(BaO,CO^2)$.	
Acide bichlorosalicylique.		Acide chlorophénésique.		
$C^{14}H^4BrO^5,HO$	$+ 2BaO =$	$C^{12}H^4BrO,HO$	$+ 2(BaO,CO^2)$.	
Acide monobromosalicylique.		Acide bromophénasique.		
$C^{14}H^3Br^2O^5,HO$	$+ 2BaO =$	$C^{12}H^3Br^2O,HO$	$+ 2(BaO,CO^2)$.	
Acide bibromosalicylique.		Acide bromophénésique.		
$C^{14}H^2Br^3O^5,HO$	$+ 2BaO =$	$C^{12}H^2Br^3O,HO$	$+ 2(BaO,CO^2)$.	
Acide tribromosalicylique.		Acide bromophénisique.		
$C^{14}H^4(AzO^4)O^5,HO$	$+ 2BaO =$	$C^{12}H^4(AzO^4)O,HO$	$+ 2(BaO,CO^2)$.	
Acide nitrosalicylique.		Acide nitrophénasique.		
$C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5,HO$	$+ 2BaO =$	$C^{12}H^3(AzO^4)^2O,HO$	$+ 2(BaO,CO^2)$.	
Acide binitrosalicylique.		Acide nitrophénésique.		
$C^4H^5O,C^{14}H^5O^5$	$+ 2BaO =$	$C^4H^5O,C^{12}H^5O$	$+ 2(BaO,CO^2)$.	
Éther salicylique.		Éther phénique (salithol).		
$C^2H^3O,C^{14}H^5O^5$	$+ 2BaO =$	$C^2H^3O,C^{12}H^5O$	$+ 2(BaO,CO^2)$.	
Éther salicylométhylique.		Ether phénométhyliq. (anisol).		
$C^2H^3O,C^{14}H^3(AzO^4,^2O^5$	$+ 2BaO =$	$C^2H^3O,C^{12}H^3(AzO^4)^2O$	$+ 2(BaO,CO^2)$.	
Ether salicylométhyliq. binitré.		Ether phénométhylique binitré.		

ACIDE PHÉNIQUE. — ALCOOL PHÉNIQUE. — HYDRATE DE PHÉNYLE. — PHÉNOL. — ACIDE CARBOLIQUE. $C^{12}H^5O,HO$.

C^{12}	900,00	76,59
H^5	62,50	5,31
O	100,00	8,51
HO	112,50	9,59
	1175,00	100,00

M. Runge a découvert, dans le goudron de houille, un corps qu'il a décrit sous le nom d'*acide carbolique*, et dont l'étude a été reprise récemment par M. Laurent. On a considéré ce corps, tantôt comme acide, tantôt comme neutre, et se rapprochant des alcools par ses propriétés générales. Nous le considérerons comme un acide, et nous le décrirons sous le nom d'*acide phénique*.

Propriétés.

L'acide phénique est blanc, cristallin, fusible à 35°, peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sa densité à 18° est 1,065. Il bout vers 188°, et brûle avec une flamme fuligineuse. Il dissout le soufre et l'iode.

L'acide phénique doit être considéré comme un acide très faible : il ne rougit pas le papier de tournesol et dissout les carbonates alcalins sans déplacer l'acide carbonique.

Il existe cependant des combinaisons d'acide phénique avec les bases. On connaît un phénate de potasse cristallin qui a pour formule $KO,C^{12}H^5O$; le phénate de baryte est représenté par la formule $BaO,C^{12}H^5O,3HO$. On a signalé également des combinaisons d'acide phénique avec la chaux et l'oxyde de plomb.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps à 300° le phénate d'ammoniaque dans un tube scellé à la lampe, il se produit de l'aniline :

$$AzH^3,HO,C^{12}H^5O = C^{12}H^7Az + 2HO.$$

L'acide phénique réduit l'acide plombique, l'oxyde de mercure, l'azotate d'argent. Il coagule l'albumine, détruit les membranes muqueuses, enlève l'odeur fétide des viandes gâtées et prévient la putréfaction. Il paraît vénéneux.

Si l'on fait un mélange d'acide sulfurique et d'acide phénique, et qu'on laisse ces deux corps en contact pendant vingt-quatre heures, il se forme un *acide sulfophénique* qui a pour composition $C^{12}H^5O,(SO^3)^2,HO$. Cet acide produit des sels cristallisables avec la baryte et l'ammoniaque.

Le chlore, dans son action sur l'acide phénique, donne naissance aux composés suivants : $C^{12}H^3Cl^2O,HO$ et $C^{12}H^2Cl^3O,HO$. On connaît en outre un *acide phénique perchloré* qui a pour formule $C^{12}Cl^5O,HO$.

Le brôme agit sur l'acide phénique et donne un acide cristallin qui a pour formule $C^{12}H^2Br^3O,HO$. L'action de la potasse sur l'acide bromosalicylique et sur l'acide bibromosalicylique donne les *acides phéniques monobromé et bibromé* $C^{12}H^4BrO,HO$, et $C^{12}H^3Br^2O,HO$.

Lorsqu'on traite l'acide phénique par l'acide azotique, on obtient d'abord un premier acide, l'*acide nitrophénique* $C^{12}H^4(AzO^4)O,HO$, qui est solide et cristallisable; il se produit ensuite un *acide binitrophénique* qui a pour formule $C^{12}H^3(AzO^4)^2O,HO$, et enfin un *acide trinitrophénique* $C^{12}H^2(AzO^4)^3O$ que nous étudierons plus loin sous le nom d'*acide carbazotique*.

MM. Laurent et Delbos, en traitant l'acide phénique successivement par le chlore et par l'acide azotique, ont obtenu un acide particulier, l'*acide phénique nitrobichloré* $C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)O,HO$.

Quand on met l'acide nitrosalicylique en présence de l'iode et d'une dissolution bouillante et concentrée de potasse, on obtient l'*acide phénique nitro-bi-iodé* $C^{12}H^2I^2(AzO^4)O,HO$ (M. Piria).

L'acide phénique, traité par le chlorure de benzoïle, dégage de l'acide chlorhydrique; on trouve dans le résidu un corps cristallisant en beaux prismes incolores, insolubles dans l'eau, qui ont pour formule $C^{26}H^{10}O^5$, et qui, par l'action de la potasse ou de l'acide sulfurique concentré, fixent de l'eau et se décomposent en acide phénique et en acide benzoïque. Ce corps a reçu le nom de *benzophénide*.

L'acide nitrophénasique et l'acide nitrophénésique, traités de même par le chlorure de benzoïle, donnent du *benzophénide binitré* $C^{26}H^8(AzO^4)^2O^4$ et du *benzophénide trinitré* $C^{26}H^7(AzO^4)^3O^4$.

Le perchlorure de phosphore convertit l'acide phénique en chlorure de phényle $C^{12}H^5,Cl$.

Ces quatre derniers corps ont été découverts par MM. Laurent et Gerhardt.

Sous l'influence d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, l'acide phénique se change en chloranile.

Préparation.

L'acide phénique prend naissance dans la distillation d'un mélange d'acide salicylique et de chaux (M. Gerhardt); on l'a trouvé aussi dans les produits de la distillation du benjoin (M. E. Kopp).

C'est ordinairement de l'huile de goudron de houille que l'on retire l'acide phénique. On recueille la partie du goudron de houille qui distille entre 150° et 200°, on la mèle avec une dissolution de potasse très concentrée; il se forme une masse cristalline que l'on traite par l'eau; le phénate de potasse se dissout. On décompose ce sel par l'acide chlorhydrique qui en sépare l'acide phénique (M. Laurent).

ACIDE PHÉNIQUE BICHLORÉ. $C^{12}H^{3}Cl^{2}O,HO$.

Ce corps est appelé quelquefois *acide chlorophénésique*. Il est huileux, volatil sans décomposition, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sous l'influence du chlore, il se change en acide phénique trichloré.

On obtient l'acide phénique bichloré en faisant réagir du chlore sur un excès d'acide phénique. (M. LAURENT.)

ACIDE PHÉNIQUE TRICHLORÉ. $C^{12}H^{2}Cl^{3}O,HO$.

L'acide phénique trichloré, connu aussi sous les noms d'*acide chlorophénésique*, d'*acide chlorindoptique*, est blanc, solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 44° et bout à 250°; il est volatil sans décomposition et brûle avec une flamme fuligineuse et verte sur les bords. L'acide chlorophénésique forme avec la potasse et la soude des sels solubles. L'acide azotique le transforme en un corps cristallisé en paillettes d'un jaune d'or qui a reçu le nom de *chlorophénol*.

L'acide phénique trichloré se prépare ordinairement en faisant passer du chlore dans la partie de l'huile de goudron de houille qui bout entre 170° et 190°. On pourrait entretenir le courant de gaz jusqu'à ce que l'huile se solidifiât; mais il vaut mieux, après un ou deux jours de traitement, suivant que la masse sur laquelle on opère est plus ou moins considérable, soumettre le produit à la distillation, rejeter les premières et les dernières parties du liquide qui passe dans le récipient, et traiter par le chlore les portions recueillies jusqu'à ce qu'elles se concrètent. L'acide phénique trichloré ainsi obtenu renferme ordinairement de l'huile de goudron de houille et une substance particulière $C^{12}H^{6}Cl^{2}$, qui a été nommée *chloralbine* (Laurent). Pour le purifier, on le comprime dans du papier joseph, qui retient l'huile, puis on le dissout dans l'ammoniaque. Le trichlorophénate d'ammoniaque, soumis à des cristallisations réitérées, donne, quand on le décompose par un acide, de l'acide phénisique trichloré pur. (M. LAURENT.)

ACIDE PHÉNIQUE PENTACHLORÉ. $C^{12}Cl^{5}O,HO$.

Ce composé, découvert par M. Erdmann, et désigné par lui sous le nom d'*acide chlorindoptique chloré*, a été étudié par M. Laurent sous le nom d'*acide chlorophénusique*. Il est fusible, volatil, et cristallise en longues aiguilles.

Pour l'obtenir, on fait passer un courant de chlore à travers une dissolution bouillante de chlorisatine dans l'alcool à 80°. Il se précipite un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque, de chloranile et d'acide chloro-

phénusique. Après avoir traité ce mélange par de l'eau qui enlève le sel ammoniac, on l'épuise par l'alcool, qui dissout l'acide chlorophénusique. Par une addition d'eau, la solution alcoolique dépose cet acide sous la forme d'une masse gommeuse. On le combine avec la potasse, on purifie le sel de potasse par cristallisation, puis on le décompose par l'acide chlorhydrique.

ACIDE PHÉNIQUE MONOBROMÉ. $C^{12}H^{4}BrO,HO$.

Cet acide a été découvert par M. Cahours, qui l'a nommé *acide bromophénasique*. Il se forme par l'action de la baryte en excès sur l'acide monobromosalicylique. On ne l'a pas obtenu directement ; il est huileux.

ACIDE PHÉNIQUE BIBROMÉ. $C^{12}H^{3}Br^{2}O,HO$.

L'acide phénique bibromé s'obtient par l'action de la baryte sur l'acide salicylique bibromé. Il est cristallin.

ACIDE PHÉNIQUE TRIBROMÉ. $C^{12}H^{2}Br^{3}O,HO$.

L'acide phénique tribromé se forme par l'action du brôme sur l'acide phénique et par l'action de la baryte sur l'acide tribromosalicylique. Il est solide, incolore et volatil sans altération : il est un peu moins soluble dans l'alcool et l'éther que l'acide phénique trichloré.

ACIDE PHÉNIQUE BINITRÉ. $C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{2}O,HO$.

Cet acide a été étudié sous le nom d'*acide nitrophénésique*.

L'acide nitrophénésique cristallise en prismes droits à base rectangulaire de couleur blonde, qui sont fusibles à 104°, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et l'éther. Ces cristaux détonent lorsqu'on les chauffe brusquement. Ils brûlent avec une flamme rouge fuligineuse.

Le brôme convertit l'acide nitrophénésique en un *acide nitro-bromophénésique* $C^{12}H^{2}Br(AzO^{4})^{2}O,HO$, jaune, cristallin, qui forme avec les bases de beaux sels jaunes ou orangés.

L'acide azotique le transforme en acide carbazotique.

Sous l'influence d'une dissolution bouillante de sulfhydrate d'ammoniaque, l'acide nitrophénésique se change en un acide *binitrophénamique* $C^{24}H^{12}(AzO^{4})^{2}AzO^{2}O^{4}$, qui cristallise en aiguilles hexagonales d'un brun noirâtre (MM. Laurent et Gerhardt).

L'acide nitrophénésique se produit quand on fait réagir l'acide azotique sur l'acide phénique.

L'huile de goudron de houille contenant beaucoup d'acide phénique, peut servir à préparer l'acide nitrophénésique : on verse par petites por-

tions à la fois 10 parties d'acide azotique sur 12 parties d'huile de goudron de houille. L'attaque se fait avec violence, et il se forme une matière résineuse d'un brun rougeâtre. Après avoir lavé cette substance avec un peu d'eau, on la traite par une dissolution bouillante d'ammoniaque, et l'on filtre rapidement. La liqueur dépose du nitrophénésate d'ammoniaque par le refroidissement. Ce sel, soumis à des cristallisations successives, donne de l'acide nitrophénésique pur lorsqu'on le décompose par un acide. 1000 grammes d'huile de goudron de houille fournissent 200 grammes de nitrophénésate d'ammoniaque (M. Laurent).

Nitrophénésates. — Les nitrophénésates sont jaunes ou orangés, presque tous solubles dans l'eau et cristallisables. Chauffés en vase clos, ils se décomposent avec dégagement de lumière.

Voici les formules des nitrophénésates les plus connus :

Nitrophénésate de potasse	$KO,C^{12}H^{3}AzO^{4})^{2}O,HO$.
Nitrophénésate de baryte.	$BaO,C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{2}O,5HO$.
Nitrophénésate basique de plomb.	$2PbO,C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{2}O,4HO$.

ACIDE PHÉNIQUE TRINITRÉ, ACIDE CARBAZOTIQUE. $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13},HO = C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O,HO$.

C^{12}.	900,00	31,44
H^{2}.	25,00	0,87
Az^{3}.	525,00	18,34
O^{13}.	1300,00	45,41
HO.	112,50	3,94
	2862,50	100,00

Cet acide a reçu successivement les noms d'*acide trinitrophénique*, d'*acide nitrophénisique*, d'*acide phénique trinitrique*, d'*acide carbazotique*, d'*acide picrique*, d'*acide nitropicrique*, d'*amer de Welter*, etc. Nous le désignerons sous le nom d'*acide carbazotique*.

L'acide carbazotique se forme dans un grand nombre de circonstances : on l'obtient en faisant réagir l'acide azotique sur la fibrine, la soie, l'indigo, la salicine, la coumarine, sur un grand nombre de produits pyrogénés, etc.

C'est M. Laurent qui a démontré le premier que l'acide azotique dérive d'une manière très simple de l'acide phénique, et que l'on peut le considérer comme de l'acide phénique dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 équivalents d'acide hypo-azotique ; aussi M. Laurent a-t-il proposé de donner à cet acide le nom d'*acide trinitrophénique* ou *nitrophénisique*, et de le représenter par la formule $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O,HO$.

Propriétés.

L'acide carbazotique cristallise en lamelles rectangulaires, de couleur jaune, ou en prismes droits à six pans, dont les bases sont remplacées par les sommets d'un octaèdre à base rhombe. Ces cristaux ont une saveur acide et amère ; ils sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther ; leur dissolution aqueuse jaunit la peau et les tissus.

Lorsqu'on soumet l'acide carbazotique à l'action d'une chaleur convenablement ménagée, il se volatilise en partie ; mais quand on le chauffe brusquement, il détone.

Le brôme, l'iode, l'acide azotique, l'acide sulfurique, n'agissent pas sur l'acide carbazotique.

Le chlore, ou un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, convertissent l'acide carbazotique en chloranile.

Sous l'influence d'une dissolution bouillante d'hypochlorite de chaux, l'acide carbazotique se change en chloropicrine.

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique d'acide carbazotique, il se produit un nouvel acide qui a reçu le nom d'*acide picramique*.

L'acide picramique $C^{12}H^4(AzO^4)^2O,HO$ présente l'aspect d'aiguilles brillantes d'un rouge grenat ; il est soluble dans l'alcool, dans l'éther, insoluble dans l'eau, et forme avec les bases des sels rouges cristallisables (M. Girard).

Préparation.

La préparation de l'acide carbazotique est très simple : il suffit de traiter la salicine ou l'huile de goudron de houille par 7 ou 8 parties d'acide azotique, de chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, et de laisser refroidir ensuite la liqueur, pour obtenir de grandes quantités d'acide carbazotique.

L'acide carbazotique est employé dans l'industrie comme matière colorante. Il communique aux étoffes de soie ou de laine une teinte très belle et très solide, qui peut varier du jaune-paille à la nuance du maïs.

Le prix de la teinture à l'acide carbazotique est très modéré, car il ne faut pas plus d'un gramme d'acide pour teindre en jaune-paille un kilogramme de soie.

On se sert, dans les recherches de chimie analytique, de l'acide carbazotique pour caractériser les sels de potasse. Cet acide forme dans les sels de potasse un précipité cristallin de couleur jaune.

CARBAZOTATES.

Les carbazotates cristallisent avec facilité ; leur saveur est amère ; lorsqu'on les chauffe brusquement, ils fusent ; le carbazotate de plomb peut

même détoner par le choc; les carbazotates de mercure et d'argent brûlent en répandant une vive lumière: le carbazotate de potasse est remarquable par son peu de solubilité dans l'eau.

Nous avons réuni dans le tableau suivant les formules des principaux carbazotates :

Carbazotate de potasse . . .	$KO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O$.
Carbazotate d'ammoniaque .	$AzH^3,HO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O$.
Carbazotate de baryte . . .	$BaO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,5HO$.
Carbazotate de strontiane. .	$SrO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,5HO$.
Carbazotate de zinc.	$ZnO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,7HO$.
Carbazotate de cobalt. . . .	$CoO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,5HO$.
Carbazotate de nickel. . . .	$NiO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,8HO$.
Carbazotates de plomb . . .	$PbO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,HO$. $2PbO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,HO$. $3PbO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,3HO$. $5PbO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O$.
Carbazotates de cuivre . . .	$CuO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,5HO$.
Carbazotates d'argent. . . .	$AgO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O$.

ACIDE PHÉNIQUE NITROBICHLORÉ. $C^{12}H^2Cl^2(AzO^4),HO$.

Cet acide est jaune, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther; chauffé brusquement en vase clos, il se décompose avec dégagement de lumière. Il cristallise en prismes obliques à base rhombe.

Pour l'obtenir, on fait agir successivement du chlore et de l'acide azotique sur de l'huile de goudron de houille, puis on porte la liqueur à l'ébullition après l'avoir mélangée avec de l'ammoniaque. Cette base forme un sel soluble avec l'acide phénique nitrobichloré. En décomposant ce sel par un acide, on met en liberté l'acide phénique nitrobichloré.

(MM. Laurent et Delbos.)

CHLOROPICRINE. $C^2Cl^3AzO^4$.

Cette substance est huileuse, volatile, incolore et transparente, d'une densité égale à 1,665. Son odeur est très pénétrante. Chauffée avec du potassium, elle se décompose avec détonation. Elle bout à 120° et n'est pas inflammable; elle est presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

La chloropicrine se prépare en soumettant à la distillation un mélange d'acide carbazotique et d'hypochlorite de chaux.

CHLORURE DE PHÉNYLE. $C^{12}H^5Cl$.

C^{12}	900,00	64,02
H^5	62,50	4,44
Cl	443,20	31,54
	1405,70	100,00

Le chlorure de phényle est oléagineux et très dense. Il bout à une température élevée en se décomposant. On l'obtient en versant du perchlorure de phosphore sur l'acide phénique.

L'action du perchlorure de phosphore sur l'acide phénique binitré donne le chlorure de phényle binitré $C^{12}H^3(AzO^4)^2Cl$, qui est cristallisable.

(MM. Laurent et Gerhardt.)

SALITHOL. — ÉTHER PHÉNIQUE. $C^{16}H^{10}O^2 = C^4H^5O,C^{12}H^5O$.

C^{16}	1200,00	78,68
H^{10}	125,00	8,19
O^2	200,00	13,13
	1525,00	100,00

Le salithol a été découvert par M. Cahours et étudié par M. Baly. M. Cahours considère ce corps comme l'*éther phénique*, l'anisol étant, suivant ce chimiste, l'éther phénométhylique.

Le salithol est incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; d'une odeur aromatique agréable. Son point d'ébullition est 173°. La potasse caustique ne lui fait éprouver aucune altération à froid ni à chaud : l'acide sulfurique fumant le dissout en formant un acide double qui donne, avec la baryte, un sel soluble et cristallisable. Le chlore agit vivement sur le salithol, dégage de l'acide chlorhydrique et produit une masse visqueuse qui a de la tendance à cristalliser.

Le brôme forme avec le salithol trois composés :

Le salithol monobromé	$C^4H^5O,C^{12}H^4BrO$.
Le salithol bibromé	$C^4H^5O,C^{12}H^3Br^2O$.
Le salithol tribromé	$C^4H^5O,C^{12}H^2Br^3O$.

Quand on traite à froid le salithol par son volume d'acide azotique, il se convertit en une huile brune qui est du *salithol nitré*. Ce corps est fort peu stable.

Sous l'influence de l'acide azotique mono-hydraté et bouillant, le salithol se change en *salithol binitré* ou *phénéthol binitré* $C^{16}H^8(AzO^4)^2O^2$.

En faisant passer un courant d'acide sulfhydrique et un courant de gaz

ammoniac dans une dissolution alcoolique de salithol binitré, on donne naissance à une base nouvelle, la *phénéthidine nitrée* $C^{16}H^{10}Az^2O^6$. Cette base présente l'aspect d'aiguilles brillantes, de couleur brune. Elle forme des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique.

Le produit de l'action exercée par l'acide carbazotique sur l'alcool peut être considéré comme le *salithol trinitré*.

Le salithol trinitré cristallise en paillettes jaunâtres, fusibles à 94°, et solubles dans l'alcool. Pour l'obtenir, on maintient en ébullition pendant quelques heures une dissolution d'acide carbazotique dans l'alcool additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique, et l'on verse ensuite de l'ammoniaque dans la liqueur (M. Mitscherlich).

Le salithol se prépare en distillant la combinaison que forme l'éther salicylique avec la baryte. On le purifie en le lavant avec une eau alcaline, et en le rectifiant après l'avoir desséché sur du chlorure de calcium.

PHÉNAMYLOL. — ÉTHER PHÉNAMYLIQUE. $C^{22}H^{16}O^2 = C^{10}H^{11}O,C^{12}H^5O$.

C^{22}	1650,00	80,50
H^{16}	200,00	9,75
O^2	200,00	9,75
	2050,00	100,00

Cet éther est huileux, limpide, incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur agréable. Il bout à 225° environ.

L'éther phénamylique forme avec l'acide sulfurique un acide double qui produit avec la baryte un sel cristallisable.

L'acide azotique concentré attaque vivement l'éther phénamylique et le convertit en une huile jaunâtre, très dense, qui, sous l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque, se change en une base cristallisable, l'*amyl-nitrophénidine*. (M. Cahours.)

FURFUROL, OU HUILE DE SON. $C^{10}H^4O^4$.

C^{10}	750,00	62,50
H^4	50,00	4,16
O^4	400,00	33,34
	1200,00	100,00

Ce corps, qui présente de l'analogie avec les hydrures ou aldéhydes, a été indiqué d'abord par M. Dœbereiner, examiné ensuite par M. Stenhouse et en dernier lieu par M. Fownes et M. Cahours.

Propriétés.

Le furfurol est oléagineux, incolore. Son odeur rappelle à la fois celle de l'essence d'amande amère et celle de l'essence de cassia. Sa densité, prise à 15°, est égale à 1,68. Il bout à 161° ; la densité de sa vapeur est 3,34. La formule $C^{10}H^4O^4$ représente 4 volumes de vapeur de furfurol.

Le furfurol est très soluble dans l'alcool et dans l'eau, et peut en être séparé par distillation en fractionnant les produits ; il se trouve dans la première partie distillée.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid le furfurol en prenant une teinte d'un beau rouge pourpre. Les alcalis le résinifient.

Le furfurol, traité par l'ammoniaque, se convertit en une substance cristalline, comparable à l'hydrobenzamide, et que l'on a nommée *furfuramide* (M. Fownes).

Lorsqu'on fait agir le sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution de furfurol, il se produit un nouveau corps, le *thiofurol* $C^{10}H^4S^2O^2$, dans lequel la moitié de l'oxygène du furfurol se trouve remplacée par du soufre (M. Cahours).

Préparation.

Le furfurol se prépare en distillant un mélange formé de 6 parties de son, 5 parties d'acide sulfurique et 12 parties d'eau. On trouve dans le récipient une eau qui tient le furfurol en dissolution. Cette eau, distillée de nouveau, puis traitée par le chlorure de calcium, donne le furfurol pur : le son fournit environ 2,75 parties pour 100 de furfurol (M. Cahours).

On obtient encore le furfurol en soumettant à la distillation une pâte épaisse produite en mélangeant 15 parties de son avec 5 ou 6 parties de chlorure de zinc et une petite quantité d'eau ; de l'acide chlorhydrique, du furfurol, une matière grasse, de l'eau, passent dans le récipient. On arrête l'opération lorsque le mélange que renferme la cornue commence à se charbonner. Le liquide distillé est filtré sur un linge qui retient la matière grasse ; on le neutralise ensuite par de la potasse, et après l'avoir saturé de sel marin, on le soumet à une nouvelle rectification (M. Babo).

Le furfurol ainsi obtenu est toujours mélangé à de l'eau. On doit le laisser digérer sur du chlorure de calcium et le distiller une dernière fois.

FURFURAMIDE. $C^{30}H^{12}Az^2O^6$.

C^{30}	2250,00	67,16
H^{12}	150,00	4,47
Az^2	350,00	10,44
O^6	600,00	17,93
	3350,00	100,00

La furfuramide cristallise en aiguilles jaunâtres, insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et l'éther. Elle est fusible et inflammable. Les acides la décomposent en ammoniaque et en furfurol.

Lorsqu'on fait réagir de la potasse sur la furfuramide, cette substance éprouve une transformation isomérique, et se convertit en un alcali particulier, la *furfurine*.

La furfuramide, dissoute dans l'alcool et traitée par l'acide sulfhydrique, se change en thiofurfurol. On produit dans les mêmes conditions le *séléniofurfol* $C^{19}H^4Se^2O^2$ (M. Cahours).

Pour obtenir la furfuramide, il suffit de mélanger du furfurol avec une dissolution d'ammoniaque (M. Fownes).

FURFURINE. $C^{30}H^{12}Az^2O^6$.

Cette base, isomère avec la furfuramide, cristallise en longues aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. Elle neutralise les acides les plus énergiques, et forme des sels cristallisables avec un grand nombre d'acides.

Nous donnons ici la liste des principaux sels de furfurine :

Chlorhydrate de furfurine	$C^{30}H^{12}Az^2O^6,HCl,2HO$.
Chlorure double de platine et de furfurine	$C^{30}H^{12}Az^2O^6,HCl,PtCl^2$.
Azotate de furfurine	$C^{30}H^{12}Az^2O^6,AzO^5,HO$.
Bi-oxalate de furfurine	$C^{30}H^{12}Az^2O^6,(C^2O^3)^2,2HO$.

La furfurine se prépare de la manière suivante : On introduit de la furfuramide dans un ballon qui contient une dissolution étendue de potasse, et après avoir fait bouillir ce mélange pendant un quart d'heure, on l'abandonne au refroidissement. La furfurine se dépose alors sous la forme d'une huile jaunâtre qui se solidifie rapidement. Cette base est lavée à l'eau froide ; on la traite ensuite par une dissolution bouillante d'acide oxalique, et l'on décolore par le noir animal le bi-oxalate de furfurine qui s'est produit. Ce sel, décomposé par l'ammoniaque, donne la furfurine pure (M. Fownes).

THIOFURFOL. $C^{10}H^4O^2S^2$.

Le thiofurfol présente l'aspect d'une poudre blanche cristalline. Il est fusible et inflammable. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il se décompose et produit un corps cristallisé qui a pour formule $C^{18}H^8O^4$.

On peut obtenir le thiofurfol en traitant le furfurol par le sulfhydrate d'ammoniaque ; mais on le prépare ordinairement en faisant passer avec lenteur un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique étendue de furfuramide (M. Cahours).

FUCUSOL.

Ce corps, extrait par M. Stenhouse des algues marines, est isomérique avec le furfurol.

Le fucusol est oléagineux, incolore ; son odeur diffère peu de celle du furfurol. Sa densité est égale à 1,15. Il bout à 171° ; il est soluble dans l'eau et se colore en brun verdâtre au contact de l'acide sulfurique.

L'ammoniaque convertit le fucusol en une substance cristalline, la *fucusamide*, qui présente la même composition que la furfuramide.

La fucusamide donne les mêmes dérivés que la furfuramide.

On obtient le fucusol en distillant les algues marines (*Fucus vesiculosus*, *Fucus nodosus*, *Fucus serratus*) avec de l'acide sulfurique étendu.

CAMPHRES.

On trouve dans les végétaux un certain nombre d'huiles volatiles concrètes qui se rapprochent beaucoup par leurs propriétés de la substance solide et volatile que l'on retire du *Laurus camphora*. Ces huiles volatiles sont désignées souvent sous le nom générique de *camphres*. Lorsqu'on les soumet à l'influence de l'acide phosphorique anhydre, elles perdent de l'eau et donnent naissance à un carbure d'hydrogène qui présente une certaine analogie avec l'essence de térébenthine.

CAMPHRE. $C^{20}H^{16}O^2$.

C^{20}	1500,00	78,94
H^{16}	200,00	10,53
O^2	200,00	10,53
	1900,00	100,00

Propriétés.

Le camphre est blanc, solide, cassant, d'une saveur brûlante, d'une

odeur caractéristique ; il cristallise en octaèdres ; on peut le pulvériser facilement lorsqu'on l'humecte avec de l'alcool. Sa densité est 0,996. Il fond à 175° et bout à 204°. Sa densité de vapeur est 3,317 ; la formule $C^{20}H^{16}O^2$ représente 4 volumes de vapeur.

Le camphre se vaporise assez rapidement à la température ordinaire ; quand on jette sur l'eau des fragments de camphre, ceux-ci s'agitent vivement, et présentent un *mouvement giratoire*. Lorsqu'on place verticalement dans de l'eau un cylindre de camphre, assez élevé pour qu'une partie se trouve en dehors du liquide, le camphre imprime par son évaporation un mouvement de va-et-vient à l'eau, et le cylindre se trouve bientôt coupé à la surface du liquide.

Le camphre dévie à droite la lumière polarisée ; il est combustible et brûle à la manière des huiles essentielles ; il est à peine soluble dans l'eau : 1000 parties d'eau ne dissolvent que 1 partie de camphre. L'eau peut dissoudre une plus grande quantité de camphre sous l'influence d'une pression considérable.

Le camphre est très soluble dans l'éther et dans l'alcool ; on le précipite en poudre, lorsqu'on traite ces dissolutions par l'eau.

Le camphre, distillé avec quatre ou cinq fois son poids d'argile, se transforme en un corps huileux. Lorsqu'on fait passer de la vapeur de camphre sur de la chaux portée au rouge, il se forme de la naphtaline et une substance liquide que l'on a nommée *camphrone* (Fremy).

La camphrone est une huile légère, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau et bouillant à 75°.

Le camphre, dissous dans du protochlorure de phosphore, et soumis à l'influence du chlore, donne un corps chloré représenté par la formule $C^{20}H^{10}Cl^6O^2$ (M. Clauss).

Le perchlorure de phosphore convertit le camphre en une substance cristalline qui a pour composition $C^{20}H^{16}Cl^2$ (M. Gerhardt).

Le brôme se combine avec le camphre et produit un composé rouge cristallisant en beaux prismes droits à base rhombe, qui ont pour formule $C^{20}H^{16}O^2Br^2$. Ce corps est décomposé par l'eau et régénère du brôme et du camphre (M. Laurent).

L'acide phosphorique anhydre ou le chlorure de zinc peuvent, sous l'influence de la chaleur, enlever au camphre 2 équivalents d'eau et le transformer en *cymène* $C^{20}H^{16}$.

Lorsqu'on traite le camphre par dix fois son poids d'acide sulfurique, on le transforme en un liquide isomérique avec le camphre (M. Delalande).

L'acide azotique dissout à froid le camphre, et forme une combinaison liquide qui a reçu le nom d'*azotate de camphre*. Cette dissolution, traitée par l'eau, est immédiatement décomposée et laisse déposer du camphre.

Le camphre a la propriété de s'unir à plusieurs acides. Il absorbe de grandes quantités d'acide sulfureux, d'acide chlorhydrique et de vapeur d'acide hypo-azotique. Toutefois la combinaison du camphre avec les gaz acides ne présente pas la fixité des combinaisons définies; elle varie beaucoup avec le degré de température et l'intensité de la pression. Ainsi à + 24°, et à une pression de $0^m,524$, 100 parties de camphre absorbent 25,5 d'acide sulfureux, tandis qu'elles en absorbent 72 parties à + 2° et à $0^m,650$, et 70,5 parties à + 4° et à $0^m,70$ (M. Bineau).

Le *sulfite de camphre* dissout, en conservant l'état liquide, une quantité de camphre d'autant plus grande que la température est plus élevée. Le produit saturé de camphre à 20° en contient 4 parties pour 1 partie d'acide sulfureux.

La proportion de gaz acide chlorhydrique qu'absorbe le camphre, quoique très variable, l'est moins cependant que celle du gaz sulfureux. Elle se trouve, tantôt au-dessus, tantôt au-dessous de celle qui correspondrait à des volumes égaux de vapeur de camphre et de gaz acide chlorhydrique.

L'acide hypo-azotique forme avec le camphre un composé liquide; en faisant intervenir l'acide sulfureux, il se produit une combinaison blanche, cristalline, déliquescente, qui se décompose spontanément au contact de l'air.

Le camphre, soumis à l'action d'un mélange réfrigérant, absorbe la vapeur d'acide sulfurique anhydre, et produit une masse molle, bleuâtre, dont l'eau sépare la plus grande partie du camphre sans aucune altération.

Les acides hydrofluosilicique et sulfhydrique n'ont aucune action sur le camphre, à la température ordinaire.

Lorsqu'on fait bouillir le camphre avec l'acide azotique, il se produit d'abord de l'azotate de camphre qu'un excès d'acide azotique transforme en un acide particulier auquel on a donné le nom d'*acide camphorique*.

Extraction.

Le camphre s'extrait au Japon, en distillant avec une petite quantité d'eau les branches du *Laurus camphora*. En Europe, on raffine ordinairement le camphre en le distillant avec de la chaux vive.

L'essence de lavande laisse déposer une substance solide qui est identique avec le camphre du *Laurus camphora;* les essences de valériane et de semen-contra peuvent se transformer en camphre lorsqu'on les traite par l'acide azotique (MM. Dumas, Cahours et Gerhardt).

ACIDE CAMPHORIQUE. $C^{20}H^{14}O^{6},2HO$.

C^{20}	1500,00	60,00
H^{14}	175,00	7,00
O^{6}	600,00	24,00
$(HO)^{2}$	225,00	9,00
	2500,00	100,00

Propriétés.

L'acide camphorique cristallise en petites aiguilles d'une saveur acide et amère ; peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool et l'éther ; fusibles à 70°. Lorsqu'on le chauffe à une température plus élevée, il se transforme en *acide camphorique anhydre.* L'acide camphorique est bibasique. Les camphorates sont représentés par la formule générale $(MO)^{2},C^{20}H^{14}O^{6}$.

L'acide camphorique dévie à droite les rayons de lumière polarisée comme le camphre, dont il dérive par une simple oxydation (M. Bouchardat).

L'acide camphorique, traité par l'acide sulfurique anhydre, forme à chaud un acide appelé *acide sulfocamphorique*, qui a pour formule $C^{9}H^{7}O^{3}SO^{2},3HO$ (Walter). Cet acide cristallise en prismes à six pans, incolores, très solubles dans l'eau, d'une saveur très acide, solubles dans l'alcool et l'éther : il se décompose par la chaleur.

Préparation.

On prépare ordinairement l'acide camphorique en chauffant dans une cornue de verre un mélange formé de 1 partie de camphre et de 10 parties d'acide azotique du commerce ; la liqueur évaporée est traitée ensuite par du carbonate de potasse qui détermine ainsi la séparation du camphre en excès ; on fait cristalliser le camphorate de potasse dont on retire l'acide camphorique à l'aide de l'acide azotique.

ACIDE CAMPHORIQUE ANHYDRE. $C^{20}H^{14}O^{6}$.

L'acide camphorique anhydre cristallise en prismes allongés ; il fond à 217° et bout à 270°. Sa densité est 1,94 à 20°. Il est à peine soluble dans l'eau ; quand on le laisse un certain temps en contact avec ce liquide, il s'hydrate et reproduit l'acide camphorique hydraté. On l'obtient par la distillation de l'acide camphorique hydraté ou de l'acide camphovinique.

En traitant une dissolution alcoolique d'acide camphorique anhydre

par l'ammoniaque anhydre, on obtient un composé cristallin qui a pour formule $AzH^3,HO,C^{20}H^{14}O^5AzH^2$. Ce corps, traité par une dissolution alcoolique très concentrée de sels de plomb ou d'argent, perd 1 équivalent d'ammoniaque et donne des sels qui ont pour formules :

$$AgO,C^{20}H^{14}O^5,AzH^2.$$
$$PbO,C^{20}H^{14}O^5,AzH^2.$$

Soumis à l'action d'un acide fort, le composé $AzH^3,HO,C^{20}H^{14}O^5AzH^2$ donne des cristaux bien déterminés d'*acide camphoramique* $C^{20}H^{16}AzO^5,HO$.

Par la distillation, l'acide caphoramique et le camphoramate d'ammoniaque donnent de la *camphorimide* $C^{20}H^{15}AzO^4$.

Lorsqu'on chauffe de l'aniline avec l'acide camphorique anhydre, on obtient un mélange de deux anilides. Si l'on reprend le mélange à chaud par l'ammoniaque étendue, l'*acide camphoranilique* $C^{32}H^{20}AzO^5,HO$ se dissout et le *camphoranile* $C^{22}H^{19}AzO^4$ reste à l'état insoluble.

Le camphoranile est solide et cristallin ; soluble dans l'éther et dans l'alcool, insoluble dans l'eau froide. Il fond à 116°.

L'acide camphoranilique est peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Fondu avec de la potasse caustique, il dégage de l'aniline.

ACIDE CAMPHOVINIQUE. $C^4H^5O,C^{20}H^{14}O^6,HO$. — ÉTHER CAMPHORIQUE. $(C^4H^5O)^2,C^{20}H^{14}O^6$.

L'acide camphovinique est transparent, incolore, d'une saveur amère très désagréable ; il est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cet acide bout à 196°. Sa densité est égale à 1,095 à 20°,5 ; par la distillation sèche, il donne de l'*éther camphorique*.

Pour obtenir l'acide camphovinique, on fait bouillir un mélange formé de 10 parties d'acide camphorique, de 20 parties d'alcool absolu et de 5 parties d'acide sulfurique : la liqueur, étendue d'eau, laisse déposer l'acide camphovinique.

L'*éther camphorique* est liquide ; sa consistance est huileuse, son odeur légèrement ambrée ; il possède une saveur amère très désagréable et une odeur forte. Sa densité à la température de 16° est 1,029 ; il bout à 285°.

L'action du chlore sur l'éther camphorique donne l'*éther camphorique bichloré* $(C^4H^3Cl^2O)^2,C^{20}H^{14}O^6$. (M. Malaguti.)

ACIDE CAMPHOMÉTHYLIQUE. $C^2H^3O,C^{20}H^{14}O^6,HO$.

Cet acide cristallise en aiguilles radiées ou en lamelles hexagonales ; il est fusible, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. On l'obtient comme l'acide camphovinique. (M. Loir.)

ACIDE CAMPHOLIQUE. $C^{20}H^{17}O^{3},HO$.

Lorsqu'on fait passer de la vapeur de camphre à une température de 400° sur un mélange de potasse et de chaux, il ne se dégage aucun gaz, et le camphre se transforme en un sel de potasse qui a reçu le nom de *campholate de potasse*.

L'acide campholique est solide ; sa saveur est acide ; il fond à 80° et bout à 250°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide campholique, distillé avec l'acide phosphorique anhydre, donne le *campholène* $C^{18}H^{26}$ qui bout à 135°. La distillation du campholate de chaux produit la *campholone* $C^{38}H^{34}O^{2}$. (M. Delalande.)

HUILE DE CAMPHRE. $C^{20}H^{16}O$.

C^{20}	1500,00	83,33
H^{16}	200,00	11,11
O	100,00	5,56
	1800,00	100,00

Les branches du *Laurus camphora*, distillées avec de l'eau, donnent un mélange de camphre et d'une huile essentielle qui porte le nom d'*huile de camphre*. Cette huile est liquide ; sa densité est 0,910. Elle présente avec le camphre une relation fort remarquable. Sa formule est en effet $C^{20}H^{16}O$; or, le camphre ayant pour composition $C^{20}H^{16}O^{2}$, on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par 1 équivalent d'oxygène. Lorsqu'on expose l'huile de camphre à l'influence de l'oxygène, elle absorbe rapidement ce gaz et se change en camphre solide. L'acide azotique transforme également l'huile de camphre en camphre. L'huile de camphre paraît être la substance qui précède le camphre dans l'organisation végétale.

CAMPHRE DE BORNÉO. $C^{20}H^{18}O^{2}$.

C^{20}	1500,00	77,92
H^{18}	225,00	11,68
O^{2}	200,00	10,40
	1925,00	100,00

La substance que l'on extrait du *Dryobalanops camphora* porte le nom de *camphre solide de Bornéo*. Ce corps se présente sous la forme de petits cristaux blancs, très friables, qui sont des prismes à six faces, fusibles

à 198°, qui bouillent à 212° et distillent sans altération. Sa saveur est chaude et brûlante. Lorsqu'on le traite par l'acide phosphorique anhydre, il perd 2 équivalents d'eau et donne naissance à un carbure d'hydrogène, le *bornéène* $C^{20}H^{16}$, isomérique avec l'essence de térébenthine.

Le bornéène est plus léger que l'eau, entièrement incolore, volatil sans décomposition. Il bout à 160°, forme avec l'acide chlorhydrique un composé qui a pour formule $C^{20}H^{16},HCl$. Il dévie à gauche le plan de polarisation, mais beaucoup plus que l'essence de térébenthine. L'essence de valériane, distillée sur de la potasse, donne un carbure d'hydrogène identique avec le bornéène. C'est ce carbure d'hydrogène qui, en s'hydratant comme l'essence de térébenthine, produit le camphre de Bornéo. (M. Gerhardt.)

Le composé qui porte le nom de *camphre liquide de Bornéo* a aussi pour formule $C^{20}H^{16}$. Ce corps est plus léger que l'eau, insoluble dans ce liquide; il bout vers 165° (M. Gerhardt).

Le camphre solide de Bornéo, traité par l'acide azotique, perd 2 équivalents d'hydrogène et donne naissance au camphre des laurinées $C^{20}H^{16}O^2$ (Pelouze).

Les parties de l'essence de matricaire (*Matricaria Parthenium*, L.) qui bouillent entre 200° et 220° renferment un camphre présentant, quant aux propriétés chimiques, la plus complète identité avec le camphre des laurinées, mais dont le pouvoir rotatoire est dirigé en sens inverse.

Ce camphre, qui par opposition a été nommé *camphre gauche*, donne un *acide camphorique gauche* lorsqu'on le traite par l'acide azotique (MM. Dessaignes et Chautard).

Les essences de sauge, de romarin, de lavande, de marjolaine, laissent déposer un camphre qui n'exerce aucune action sur la lumière polarisée, et qui a reçu le nom de *camphre inactif* (M. Biot).

On peut donc admettre que le camphre se présente sous trois modifications différentes qui se distinguent par leurs propriétés optiques.

Il résulte d'observations récentes que l'acide camphorique droit (obtenu par l'oxydation du camphre des laurinées) se combine facilement avec l'acide camphorique gauche, et forme un acide dénué de tout pouvoir rotatoire auquel on a donné le nom d'*acide camphorique inactif* ou *paracamphorique* (M. Chautard).

ESSENCE DE MENTHE. $C^{20}H^{20}O^2$.

C^{20}	1500,00	76,92
H^{20}	250,00	12,82
O^2	200,00	10,26
	1950,00	100,00

L'essence de menthe du commerce provenant de la menthe poivrée est un mélange d'une substance liquide et d'un corps solide qui présente de l'analogie avec le camphre.

L'essence de menthe concrète a été examinée par M. Walter. Elle se dépose en prismes incolores, peu solubles dans l'eau, très solubles au contraire dans l'alcool et l'éther. Elle fond à 34° et bout à 213°. Sa densité de vapeur est 5,62.

L'essence de menthe concrète perd, sous l'influence de l'acide phosphorique, 2 équivalents d'eau et produit un carbure d'hydrogène $C^{20}H^{18}$, qui est le *menthène*.

Le menthène est liquide, incolore, très fluide ; son odeur est fraîche et agréable. Sa densité est 0,85 ; il bout à 163°. Le menthène, traité par le chlore et par le perchlorure de phosphore, donne les composés $C^{20}H^{17}Cl$ et $C^{10}H^{18}Cl^2$.

ESSENCE DE CÈDRE CONCRÈTE. $C^{32}H^{26}O^2$.

C^{32}	2400,00	82,05
H^{26}	325,00	11,11
O^2	200,00	6,84
	2925,00	100,00

On retire du bois de cèdre de Virginie une essence qui contient une partie concrète dont l'examen a été fait par M. Walter. Ce corps cristallise facilement dans l'alcool ; il fond à 74° et bout à 282°. Sa densité de vapeur est 8,4. Le perchlorure de phosphore forme avec l'essence de cèdre un composé chloré qui correspond au produit obtenu dans la même réaction avec l'essence de menthe. L'essence de cèdre, distillée avec de l'acide phosphorique anhydre, donne un carbure d'hydrogène, le *cédrène* $C^{32}H^{24}$. Ce carbure est huileux, aromatique ; sa saveur est poivrée. Sa densité à 15° est 0,984 ; il bout à 248°. Sa densité de vapeur est 7,5 ; elle correspond à 4 volumes.

ESSENCE DE SASSAFRAS.

L'essence de *Laurus sassafras* est jaune, d'une saveur âcre, d'une odeur qui rappelle celle du fenouil. Elle laisse déposer par un froid très vif des

cristaux volumineux de *sassafrol* $C^{10}H^5O^2$. La densité de vapeur de ce corps est 5,856. En versant du brôme sur ces cristaux, il se produit une matière soluble, cristallisable, représentée par la formule $C^{10}H^2Br^3O^2$.

HÉLÉNINE. $C^{15}H^{10}O^2$.

C^{15}	1125,00	77,58
H^{10}	125,00	8,62
O^2	200,00	13,80
	1450,00	100,00

Lorsqu'on distille la racine d'aunée avec de l'eau ou qu'on la traite par l'alcool, on en extrait une substance odorante qui a reçu le nom d'*hélénine*.

L'hélénine cristallise en prismes quadrilatères blancs ; elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther ; elle fond à 72°, bout vers 280°, et répand une odeur qui rappelle l'essence de patchouli. Ses propriétés ont été surtout examinées par M. Gerhardt.

L'hélénine, soumise à l'influence de l'hydrate de potasse, dégage de l'hydrogène et se transforme en une substance résineuse qui reste en combinaison avec la potasse.

L'acide sulfurique réagit sur l'hélénine et forme avec cette substance l'*acide sulfo-hélénique*. L'hélénine est attaquée par le chlore et l'acide azotique : il se produit de la *chlorhélénine* et de la *nitro-hélénine*. Dans ces composés, 1 équivalent d'hydrogène se trouve remplacé par 1 équivalent de chlore ou 1 équivalent d'acide hypo-azotique. En distillant de l'hélénine avec de l'acide phosphorique anhydre, on forme un carbure d'hydrogène, l'*hélénène* $C^{15}H^8$, qui est jaunâtre, plus léger que l'eau et qui bout vers 295°.

COUMARINE. $C^{18}H^6O^4$.

C^{18}	1350,00	73,97
H^6	75,00	4,10
O^4	400,00	21,93
	1825,00	100,00

MM. Boutron et Boulay ont retiré des fèves *tonka*, au moyen de l'alcool, une substance cristalline qu'ils ont nommée *coumarine*. La coumarine existe aussi dans les fleurs du mélilot (Guillemette).

MM. Delalande et Bleibtreu ont fait récemment une étude complète de la coumarine.

Cette substance est blanche ; elle fond à 50° et bout à 270° ; son odeur

est aromatique et agréable ; elle est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Les cristaux de coumarine sont des prismes rectangulaires droits appartenant au système rhomboïdal (M. de Laprovostaye).

Le chlore et le brôme forment avec la coumarine des composés blancs cristallisables. L'iode la convertit en une matière cristalline d'un vert bronzé.

Le perchlorure d'antimoine s'unit avec la coumarine et produit un *chlorantimoniure de coumarine* $C^{18}H^{6}O^{4}Sb^{2}Cl^{3}$ qui cristallise facilement (M. Delalande).

La coumarine se dissout à froid dans l'acide azotique fumant ; si l'on ajoute de l'eau dans la dissolution, il se dépose un corps blanc qui a reçu le nom de *nitrocoumarine*.

La nitrocoumarine $C^{18}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$ est cristallisable, fusible, volatile, soluble dans l'alcool bouillant ; elle se colore en rouge sous l'influence de la potasse.

Lorsqu'on fait chauffer la coumarine avec un excès de potasse, il se produit de l'acide salicylique et un acide particulier, l'*acide coumarique*, qui a pour formule $C^{18}H^{8}O^{6}$.

L'acide coumarique cristallise en lamelles incolores et brillantes ; il est fusible, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il décompose les carbonates avec effervescence et précipite en blanc les sels de plomb. En comparant sa composition avec celle de la coumarine, on voit qu'il ne diffère de cette dernière substance que par 2 équivalents d'eau dont la potasse a déterminé la fixation.

ASARINE. $C^{20}H^{13}O^{5}$.

L'essence d'*Asarum* a été examinée pour la première fois par MM. Blanchet et Sell : son étude a été reprise par M. Schmidt. Cette essence fond à 120° et se dissout facilement dans l'acide azotique, qui forme avec elle une matière résinoïde rouge incristallisable. Le chlore la convertit en une huile verte qui bout à 220° et qui a pour formule $C^{20}H^{11}Cl^{2}O^{5}$.

ATHAMANTINE. $C^{24}H^{15}O^{7},HO$.

C^{24}	1800,00	64,28
H^{15}	187,50	6,69
O^{7}	700,00	25,00
HO	112,50	4,03
	2800,00	100,00

L'athamantine a été extraite pour la première fois par M. Winckler de

l'*Athamanta oreoselinum*. Elle a été étudiée ensuite par MM. Winckler et Schnedermann. Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré et de la potasse, elle donne de l'acide valérianique.

L'athamantine a une odeur de graisse rance : elle n'est pas volatile et se détruit par la distillation. Elle est insoluble dans l'eau, elle fond dans l'eau bouillante et se réduit en gouttes jaunâtres plus pesantes que l'eau : elle est soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans les huiles grasses et dans les essences.

Le gaz chlorhydrique est absorbé par l'athamantine ; il se forme une combinaison cristalline qui se dédouble par la chaleur, en acide valérianique et en *oréosélone* $C^{18}H^{5}O^{3}$.

L'oréosélone constitue une masse amorphe, poreuse, d'un blanc grisâtre, inodore et insipide, fusible à 190°, insoluble dans l'eau, soluble en petites proportions dans l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on fait bouillir dans l'eau l'athamantine saturée de gaz chlorhydrique, elle s'y dissout, de l'acide valérianique passe à la distillation et l'on obtient, par le refroidissement de la liqueur, de longues aiguilles blanches d'*oréoséline* $C^{14}H^{6}O^{4}$.

L'oréoséline est soluble dans l'eau bouillante, très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans les alcalis ; elle est isomérique avec l'acide benzoïque hydraté.

ESSENCE DE GIROFLE.

Lorsqu'on distille avec de l'eau les boutons de fleurs du *Caryophyllus aromaticus* qui portent le nom de *clous de girofle*, on obtient l'essence de girofle brute. Cette essence est un mélange d'une substance acide, l'*acide eugénique*, et d'un carbure d'hydrogène qui est isomérique avec l'essence de térébenthine. On sépare ces deux substances au moyen de la potasse, qui ne dissout que l'acide eugénique. L'acide eugénique est liquide, incolore, oléagineux. Sa densité est 1,055. Son odeur rappelle celle des clous de girofle ; il bout à 243°. Il a pour formule $C^{20}H^{12}O^{4}$. Il absorbe rapidement l'oxygène de l'air en se résinifiant : cet acide forme avec la potasse, la soude, la baryte, la magnésie, etc., des sels cristallisables, et avec l'oxyde de plomb un sel qui a pour formule $(PbO)^{3},(C^{20}H^{12}O^{4})^{2}$ (M. Ettling).

L'eau que l'on a distillée sur des clous de girofle laisse déposer, au bout de quelque temps, une substance qui cristallise en écailles nacrées, et que l'on a nommée *eugénine*. Cette substance est isomérique avec l'acide eugénique ; elle se colore en rouge sous l'influence de l'acide azotique (M. Bonastre).

L'essence de girofle dépose, au bout de quelque temps, sous la forme

d'aiguilles, une substance nommée *caryophylline*, et qui a pour formule $C^{20}H^{16}O^{2}$. Cette substance est isomérique avec le camphre des laurinées : elle se dissout avec facilité dans l'alcool et l'éther.

ESSENCE D'ABSINTHE.

L'essence d'absinthe brute, rectifiée à plusieurs reprises sur de la chaux, est isomérique avec le camphre du Japon : cette essence bout à 204°. Sa densité à 24° est 0,973. Son pouvoir rotatoire s'exerce à droite. L'acide phosphorique anhydre la décompose en un carbure d'hydrogène $C^{20}H^{14}$ qui est l'isomère du cymène et du camphogène. (M. Leblanc.)

ESSENCE DE ROSE.

L'essence de rose est un mélange de deux huiles. L'une est solide jusqu'à 95°, bout à 300°, et présente la composition du gaz oléfiant. La partie liquide de l'essence de rose est celle qui répand l'odeur de rose ; elle paraît oxygénée ; sa composition n'est pas connue.

ESSENCES DE LAVANDE ET D'ASPIC.

L'essence de lavande présente une odeur forte, aromatique, une saveur brûlante et amère. Sa densité est 0,898. Elle se dissout dans l'alcool et dans l'acide acétique concentré. L'essence de lavande est oxygénée. Sa composition et ses propriétés sont mal connues. Proust a constaté le premier qu'elle laissait quelquefois déposer une substance solide qu'il regardait comme du camphre ordinaire. Cette assertion a été vérifiée par M. Dumas. La proportion de camphre contenue dans l'essence de lavande s'élève jusqu'au quart et quelquefois même jusqu'à la moitié de son propre poids.

L'essence d'aspic fournie par une variété de lavande (*Lavandula latifolia*) ressemble beaucoup à la précédente, mais elle a une odeur moins agréable. Elle contient aussi en dissolution une grande quantité de camphre.

Les essences de lavande et d'aspic, qui ont dans le commerce une valeur peu considérable, sont employées en grande quantité dans la parfumerie commune.

ESSENCE DE CAMOMILLE.

Cette essence est remarquable par sa belle couleur bleue, qu'elle conserve quand on la distille avec de l'eau. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther. Un froid considérable la solidifie et permet d'en séparer des

lamelles d'un stéaroptène incolore. La composition de l'essence de camomille correspond à celle du camphre de laurier $C^{20}H^{16}O^2$.

L'étude de l'essence de camomille est encore incomplète.

L'essence de camomille romaine (*Anthemis nobilis*) a été examinée récemment par M. Gerhardt. Cette essence, d'une couleur verdâtre et d'une odeur suave, est un mélange d'un hydrogène carboné de la classe des camphènes, et d'une huile oxygénée qui se convertit en acide angélique par la fusion avec la potasse, et en acide valérianique par l'action de la potasse alcoolique.

ACIDE ANGÉLIQUE HYDRATÉ. $C^{10}H^7O^3,HO$.

C^{10}	750,00		60,00
H^7	87,50		7,00
O^3	300,00		24,00
HO	112,50		9,00
	1250,00		100,00

L'acide angélique hydraté forme des prismes incolores, d'une odeur particulière, d'une saveur piquante, fusibles à 45°, et volatils sans décomposition.

Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et l'essence de térébenthine. Il produit avec les bases des sels solubles dans l'eau et l'alcool. Les *angélates de chaux* et *d'argent* ont pour formules :

$$CaO,C^{10}H^7O^3,2HO.$$
$$AgO,C^{10}H^7O^3.$$

L'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'angélate de potasse donne l'acide angélique anhydre.

L'acide angélique anhydre est oléagineux, incolore, assez soluble dans l'éther et peu soluble dans l'eau, au contact de laquelle il se convertit en acide angélique hydraté. L'aniline le transforme en *angélanilide* (M. Chiozza).

En distillant l'angélate de soude avec 2 parties d'alcool et 1 partie d'acide sulfurique concentré, on obtient l'*éther angélique*. Cet éther est huileux, d'un odeur de pommes pourries. Il provoque la toux et donne de violents maux de tête (MM. Reinsch et Richter).

L'acide angélique hydraté, qui prend naissance lorsqu'on fait réagir la potasse sur l'essence de camomille romaine, se rencontre tout formé dans la racine de plusieurs variétés d'angélique. Pour l'en retirer, il faut épuiser 25 kilogrammes de racine d'angélique coupée en morceaux

par de l'eau bouillante dans laquelle on a ajouté 2 kilogrammes de chaux en poudre, filtrer l'extrait sur une toile, exprimer le résidu, concentrer la liqueur filtrée, et, après l'avoir sursaturée par de l'acide sulfurique étendu, la soumettre à la distillation. On obtient ainsi un produit très complexe qu'on neutralise par la potasse et qu'on dessèche ensuite au bain-marie. Le résidu de la dessiccation étant alors distillé avec de l'acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau, donne de l'eau, de l'acide acétique, de l'acide valérianique et de l'acide angélique, qui reste en grande partie dans le col de la cornue.

Le liquide passé dans le récipient dépose par un refroidissement convenable l'acide angélique qu'il tient en dissolution.

100 parties de racine d'angélique donnent par ce procédé de 0,25 à 0,38 parties d'acide angélique pur (M. Buchner).

Le traitement par la potasse de l'essence de camomille fournit une plus grande quantité d'acide angélique, mais cette opération est délicate et exige un soin tout particulier, à cause de la facilité avec laquelle l'acide angélique se dédouble, sous l'influence de la potasse, en acide acétique et en acide métacétonique.

Le mélange de potasse caustique et d'essence doit être maintenu à une douce chaleur jusqu'à ce que la température de la masse s'élève rapidement et qu'il se dégage de l'hydrogène. A ce moment, on retire le feu ; la réaction continue d'elle-même, la partie hydrocarburée de l'essence se volatilise en presque totalité, et l'on obtient pour résidu de l'angélate de potasse mêlé avec la potasse qui a été employée avec excès. Ce résidu étant dissous dans l'eau, on enlève avec une pipette l'huile hydrocarbonée qui s'en sépare, puis on verse de l'acide sulfurique dans la dissolution. L'acide angélique est mis en liberté ; il se rend à la surface de la liqueur, où il se concrète par le refroidissement.

Si, dans cette préparation, on cherche à volatiliser en chauffant l'huile hydrocarburée que la potasse n'attaque pas, on peut décomposer une portion de l'angélate de potasse, ce qui présente un grand inconvénient, car les acides provenant de l'altération de ce sel empêchent la cristallisation de l'acide angélique, et nécessitent une rectification fort longue de cet acide (M. Gerhardt).

ESSENCE DE RUE.

La plus grande partie de l'essence brute de rue se compose d'une huile oxygénée $C^{20}H^{20}O^{2}$ que l'acide azotique fumant transforme en acide caprique $C^{20}H^{20}O^{4}$, et en acide pélargonique $C^{18}O^{18}O^{4}$ (MM. Cahours et Gerhardt).

L'essence de rue $C^{20}H^{20}O^{2}$ bout à 228°. Sa densité est 5,84. Distillée sur du chlorure de zinc fondu, elle donne un hydrogène carboné dont la nature n'est pas bien connue. Par l'action de l'acide chlorhydrique, elle subit une modification isomérique.

ESSENCE DE CARVI.

L'essence de carvi se compose de deux huiles essentielles, le *carvène* $C^{10}H^{8}$ et le *carvol* $C^{20}H^{14}O^{2}$.

On peut séparer ces deux corps par des distillations fractionnées ; mais il est préférable d'agiter l'essence de carvi avec une dissolution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque : il se forme du *sulfhydrate de carvol* $C^{20}H^{14}O^{2},HS$ qui, décomposé par l'ammoniaque, donne le carvol.

Le carvol est liquide; il bout à 250°. Sa densité est égale à 0,953. Il se résinifie sous l'influence de l'acide azotique ou de l'acide sulfurique concentrés, et produit avec l'acide chlorhydrique un camphre qui a pour formule $C^{20}H^{14},HCl$.

Le carvène est une huile incolore, très fluide, plus légère que l'eau, d'une odeur faible et agréable, d'une saveur aromatique; elle bout à 173° ; elle est presque insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle absorbe l'acide chlorhydrique et forme un composé solide cristallisé qui fond à 50°,5.

Lorsqu'on traite l'essence de carvi par la potasse, on obtient un corps, le *carvacrol*, qui est isomérique avec le carvol.

Le carvacrol est oléagineux, incolore, d'une odeur particulière et désagréable, d'une saveur piquante très persistante; il bout à 232°. Il est plus pesant que l'eau, peu soluble dans ce liquide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il brûle avec une flamme claire et fuligineuse. L'acide phosphorique anhydre le transforme en *carvène*.

ESSENCE DE THYM.

Cette essence est formée de deux huiles particulières, le *thymène* et le *thymol*.

En agitant l'essence de thym avec une dissolution concentrée de potasse qui dissout le thymol, on isole le thymène.

Le thymène est liquide, incolore ; son odeur rappelle celle du thym ; il bout à 165° et produit avec l'acide chlorhydrique un camphre qui a pour formule $C^{20}H^{16},HCl$ (M. Lallemand).

L'essence de thym contient environ la moitié de son poids de thymol et laisse souvent déposer ce corps sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques. Le thymol possède une odeur de thym fort agréable. Il fond à 44° et distille à 230°. Il est très soluble dans l'alcool, dans l'éther, et peu soluble dans l'eau.

L'acide azotique attaque vivement le thymol et le convertit en une matière résineuse. L'acide sulfurique concentré le transforme en un *acide thymylsulfurique* $C^{20}H^{13}OSO^{3},HO$, dont le sel de baryte est cristallisable

(Lallemand). L'acide phosphorique le change en un hydrocarbure particulier, bouillant vers 180° (M. Doveri).

Sous l'influence des agents d'oxydation, tels que l'acide chromique ou un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, le thymol donne naissance à un corps nouveau, le *thymoïle* $C^{24}H^{16}O^4$.

Le thymoïle cristallise en lamelles jaunâtres quadrangulaires, peu solubles dans l'eau, dans l'alcool, assez soluble dans l'éther.

Lorsqu'on fait agir du chlore sur le thymoïle, on obtient des produits chlorés dérivés par substitution.

Le thymoïle, traité par l'acide sulfureux, se convertit en un composé cristallisable, le *thymoïlol*.

Le thymol et le thymoïlol s'unissent à poids égaux et donnent une combinaison cristalline (M. Lallemand).

ESSENCE DE VALÉRIANE.

La racine de valériane renferme une essence qui se compose de deux huiles volatiles : le *bornéène* $C^{20}H^{16}$ et le *valérol* $C^{12}H^{10}O^2$. Cette essence contient, en outre, différents corps, tels que l'acide valérianique, le bornéol, une résine particulière ; mais la présence de ces matières est purement accidentelle et doit être attribuée aux altérations que subissent le valérol et le bornéène sous l'influence de l'air et de l'humidité.

L'essence de valériane récemment préparée est limpide, neutre aux réactifs colorés, d'une odeur qui n'a rien de désagréable. Elle s'acidifie peu à peu au contact de l'air, s'épaissit et devient fétide, parce que le valérol absorbe de l'oxygène et se change en acide valérianique.

Les principales propriétés du bornéène ont été étudiées en même temps que celles du camphre de Bornéo ; nous examinerons maintenant le valérol, qui donne l'acide valérianique que l'on retire de la racine de valériane (M. Gerhardt).

Le valérol pur est liquide, d'une odeur de foin très faible, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il s'oxyde lentement à l'air et se convertit en acide valérianique. Lorsqu'on le refroidit à quelques degrés au-dessous de zéro, il cristallise en prismes incolores et reste sous cette forme jusqu'à + 20°.

L'acide sulfurique concentré dissout le valérol en prenant une teinte d'un rouge de sang ; la liqueur, étendue d'eau, saturée par le carbonate de plomb et filtrée, donne, par l'évaporation, un sel de plomb gommeux, le *sulfovalérolate de plomb*, dont la saveur est à la fois douce et astringente.

La potasse en fusion transforme le valérol en acide valérianique ; il se produit aussi dans cette réaction du carbonate de potasse et un dégagement d'hydrogène.

L'extraction du valérol est très simple. On maintient pendant quelque temps à 200° les portions les moins volatiles de l'essence de valériane, afin de chasser la totalité du bornéène. Le résidu, entouré de glace, se solidifie. On le rectifie deux ou trois fois de suite, en laissant perdre dans chaque opération les premières parties du liquide qui distille ; on lave le produit recueilli avec une dissolution étendue de carbonate de soude, puis on le soumet à une dernière rectification dans une atmosphère d'acide carbonique. Le valérol ainsi obtenu est parfaitement pur (M. Gerhardt).

Il existe encore quelques essences oxygénées ; mais leur étude, fort incomplète, ne permet pas d'en tracer l'histoire.

Nous avons résumé dans le tableau suivant les principales propriétés de ces essences :

NOMS DES ESSENCES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Essence de bergamote.	Cette essence paraît formée par le mélange d'un carbure d'hydrogène isomérique avec l'essence de térébenthine, et d'une huile oxygénée peu connue. L'essence de bergamote a une densité égale à 0,869. Elle dévie à droite la lumière polarisée. Elle bout à 183°; mais ce point d'ébullition n'est pas constant. Distillée sur de l'acide phosphorique anhydre, elle donne un carbure d'hydrogène analogue au térébène et qui a pour formule $C^{20}H^{16}$. L'essence brute laisse souvent déposer une matière cristalline, le *bergaptène* $C^{3}HO$. (MM. Mulder, Ohme.)	On l'extrait par compression du zeste des bergamotes (fruits du *Citrus Limetta*). (MM. Soubeiran et Capitaine.)
Essence de cabaret.	L'essence de cabaret est jaunâtre, épaisse, âcre, moins dense que l'eau dans laquelle elle se dissout en petite quantité, très soluble dans l'alcool, les essences et les huiles grasses. Son odeur est désagréable; elle rappelle celle de l'essence de valériane. L'analyse de l'essence rectifiée sur la chaux a donné les nombres suivants : Carbone. . . . . 74,38 Hydrogène. . . . . 9,76 Oxygène. 15,86 100,00	Cette essence se trouve dans l'extrait alcoolique de la racine de cabaret (*Asarum europæum*). (MM. Blanchet et Sell.)
Essence de cajeput. $C^{20}H^{18}O^{2}$ (ancien équivalent du carbone).	L'essence de cajeput est d'un vert pâle, fluide, plus légère que l'eau : sa densité est égale à 0,92. Cette essence bout à 175°. Son odeur, qui, respirée en grande quantité, paraît désagréable, devient au contraire très suave lorsqu'on la respire en petite quantité.	On l'obtient en distillant avec de l'eau les feuilles de *Cajaputi* (*Malaleuca minor*). (M. Blanchet.)
Essence de cascarille.	L'essence de cascarille est tantôt jaune, tantôt verte, tantôt bleue. Son odeur est extrêmement forte, sa saveur aromatique et amère. Cette essence contient une huile essentielle oxygénée et un hydrocarbure isomérique avec l'essence de térébenthine.	On la retire de la cascarille (*Croton eleuteria*). (M. Vœlckel.)
Essence de houblon.	Cette essence est un mélange de valérol avec un hydrocarbure $C^{20}H^{16}$, dont l'odeur rappelle celle du thym (M. Personne). L'essence brute est de couleur verte; mais elle devient incolore par la rectification. Elle dévie à droite la lumière polarisée. Elle entre en ébullition vers 140°. Son odeur rappelle celle du houblon.	L'essence de houblon s'obtient en distillant le houblon avec de l'eau. (M. Wagner.)

Essence d'hysope	L'essence d'hysope récemment préparée est incolore ; mais elle jaunit bientôt au contact de l'air et se résinifie lentement. Elle commence à bouillir à 160°, puis son point d'ébullition s'élève à 180°, ce qui indique que cette essence est un mélange de deux huiles au moins. Voici, du reste, la composition de l'essence d'hysope distillée à 160° et à 180° : Carbone . . . . à 160° 84,18 . . . . . à 180° 80,31 Hydrogène . . . . . 11,05 . . . . . 10,43 Oxygène 4,82 9,24	Cette essence provient de l'hysope. (M. Stenhouse.)
Essence de jasmin	L'essence de jasmin, dont l'odeur est fort agréable, dépose, lorsqu'on la refroidit à 0°, un stéaroptène blanc, cristallin, inodore, fusible à 125°, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, les essences et les huiles grasses. Ce stéaroptène forme avec l'iode un composé brun qui prend peu à peu une teinte d'un vert-pré.	On se procure l'essence de jasmin en distillant avec de l'huile les fleurs du *Jasminum officinale*.
Essence de macis	Cette essence est aromatique, d'une densité égale à 0,92. Elle est formée par le mélange d'une huile légère avec un stéaroptène plus lourd que l'eau, fusible au-dessous de 100°, volatil, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide azotique, la potasse, et qui prend une teinte rouge au contact de l'acide sulfurique concentré. Ce stéaroptène présente la composition suivante : Carbone . . . . . 62,1 . . . . . 62,2 Hydrogène. . . . 10,6 . . . . . 10,5 Oxygène . . . . . 27,3 . . . . . 27,3 100,0 100,0 (M. Mulder.)	On retire cette essence de l'arille ou macis qui enveloppe les noix muscades.
Essence de matricaire	L'essence de matricaire bout entre 160° et 220°. Elle paraît formée par le mélange d'un hydrocarbure avec une huile oxygénée qui tient du camphre en dissolution.	L'essence de matricaire s'extrait des fleurs et des parties herbacées du *Matricaria Parthenium*. (MM. Dessaignes et Chautard.)
Essence d'osmitopsis $C^{20}H^{18}O^{2}$	Cette essence est d'un jaune-verdâtre, d'une saveur brûlante, d'une odeur désagréable. Sa densité est égale à 0,931. L'essence d'osmitopsis commence à bouillir vers 130° et distille aux deux tiers entre 176° et 188°. Elle présente la même composition que le camphre de Bornéo et l'essence de cajeput.	Cette essence est fournie par l'*Osmitopsis astericoides*. (M. Stenhouse.)

NOMS DES ESSENCES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Essence de persil.	L'essence de persil est formée par le mélange d'un hydrocarbure qui a pour formule $C^{20}H^{16}$ avec une substance oxygénée dont la formule est $C^{20}H^{10}O^{6}$ et qui se solidifie au contact de l'eau. Dans la rectification de l'essence de persil, on obtient toujours un résidu amorphe, insipide et inodore qui a pour formule $C^{24}H^{16}O^{6}$. (MM. Lœwig et Weidmann.)	On obtient l'essence de persil en distillant avec de l'eau les graines de persil (*Apium Petroselinum*). (MM. Blanchet et Sell.)
Essence de romarin.	L'essence de romarin est formée par le mélange d'un hydrocarbure avec une huile oxygénée. Elle noircit au contact de l'acide sulfurique et donne un acide particulier. Si l'on distille le mélange, on obtient un liquide oléagineux d'une odeur alliacée, dont la densité est égale à 0,807, et qui présente la même composition que l'essence de térébenthine.	Cette essence se retire du romarin (*Rosmarinus officinalis*). (M. Kane.)
Essence de semen-contra	Cette essence est composée en majeure partie d'une huile oxygénée $C^{24}H^{30}O^{2}$, dont l'odeur est agréable, qui bout à 175°, et forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison cristalline et déliquescente. Cette huile se trouve mélangée avec une petite quantité d'une substance oléagineuse qui est fort altérable par la chaleur. En distillant l'essence de semen-contra sur de l'acide phosphorique anhydre, on obtient un hydrocarbure liquide, le *cymène*, qui a pour formule $C^{24}H^{18}$.	On se procure cette essence en distillant avec de l'eau le semen-contra. (M. Vœlckel.)
Essence de thuja	L'essence de thuja, qui paraît être un mélange de deux huiles oxygénées, entre en ébullition à 190°. Elle est vivement attaquée à chaud par l'iode, qui la convertit en un hydrocarbure liquide, le *thujone*, dont le point d'ébullition est placé entre 165° et 175°.	L'essence de thuja est fournie par le *Thuja occidentalis*. (M. Schweizer.)
Essence de vétiver	Cette essence est plus légère que l'eau, d'une odeur agréable. Elle commence à bouillir à 147°, puis son point d'ébullition s'élève jusqu'à 160°, où il reste stationnaire pendant quelque temps; enfin il monte considérablement. L'essence de vétiver se compose d'une huile oxygénée et d'un hydrocarbure isomérique avec l'essence de térébenthine.	L'essence de vétiver se rencontre dans la racine de divers andropogons, tels que l'*Andropogon muricatus* de Retz, l'*A. nardus* et l'*A. iwacusa*. C'est de cette dernière espèce qu'a été extraite l'essence dont nous venons de parler. (M. Stenhouse.)

ESSENCES SULFURÉES.

On trouve, dans l'organisation végétale, un certain nombre d'huiles essentielles qui contiennent du soufre au nombre de leurs éléments. Telles sont les essences de moutarde noire, de raifort, de cochléaria, de houblon, d'assa fœtida, d'ail, etc.

La graine de moutarde, le cochléaria, le raifort, paraissent contenir la même essence, tandis que l'essence que l'on retire de l'ail diffère par ses propriétés de l'essence de moutarde. Des recherches récentes et d'un grand intérêt ont permis d'établir entre les essences de moutarde et d'ail un rapport de composition fort remarquable : on peut considérer l'essence d'ail C^6H^5,S comme le sulfure d'un radical binaire, l'*allyle* C^6H^5, dont l'essence de moutarde est le sulfocyanure C^6H^5,C^2AzS^2 (MM. Will et Wertheim).

Il est possible, en effet, de produire artificiellement l'essence de moutarde avec l'essence d'ail, et réciproquement, de revenir à l'essence d'ail en décomposant l'essence de moutarde (M. Gerhardt).

ESSENCE DE MOUTARDE. $C^8H^5AzS^2$.

C^8	600,00	48,48
H^5	62,50	5,05
Az	175,00	14,14
S^2	400,00	32,33
	1237,50	100,00

Propriétés.

L'essence de moutarde est liquide, incolore, transparente, d'une densité qui, à 15°, est égale à 1,010. Son odeur est vive, pénétrante et désagréable. Appliquée sur la peau, cette essence la désorganise presque immédiatement. Elle bout à 148°. Sa densité de vapeur est 3,50. La formule $C^8H^5AzS^2$ représente 4 volumes de vapeur d'essence de moutarde.

L'essence de moutarde dissout à chaud le soufre et le phosphore, et les laisse cristalliser par le refroidissement : traitée par du potassium, elle produit du sulfocyanure de potassium et de l'essence d'ail (M. Gerhardt). L'essence de moutarde, chauffée pendant deux heures à une température de 120° dans un tube fermé, avec un mélange de chaux et de soude caustique, se change en oxyde d'allyle C^6H^5O, dans lequel 1 équivalent d'oxygène remplace l'équivalent de soufre contenu dans l'essence d'ail.

L'action de l'acide azotique sur l'essence de moutarde donne une matière résineuse, la *nitrosinapylharz*, et une matière nitrée, dont le sel

de baryte est jaune, pulvérulent, soluble dans l'eau (MM. Lœwig et Weidmann).

Quand on laisse tomber goutte à goutte de l'essence de moutarde dans une dissolution alcoolique de potasse, le mélange s'échauffe, se colore en brun et dépose du carbonate de potasse. Si l'on décante la partie liquide du mélange, et qu'après l'avoir étendue d'eau on la filtre à travers un papier mouillé, afin de séparer une huile pesante produite dans la réaction, le liquide filtré donne, par l'évaporation, des cristaux brillants d'un sel de potasse particulier, le *sulfosinnapate de potasse*, dont l'acide n'a pas encore été isolé (M. Will).

Le même sel se forme quand on traite à froid l'essence de moutarde par la potasse caustique ; mais la réaction présente moins de netteté (M. Will).

La potasse caustique en fragments convertit, à une haute température, l'essence de moutarde en un acide huileux, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool (MM. Fremy et Boutron).

L'essence de moutarde, mise en contact avec de l'ammoniaque liquide, produit une combinaison cristalline (MM. Dumas et Pelouze), qui présente tous les caractères d'une base organique (M. Will). Cette substance, que l'on a nommée *thiosinnamine*, a pour formule $C^8H^8Az^2S^2$; elle résulte par conséquent de la combinaison de 1 équivalent d'essence de moutarde avec 1 équivalent d'ammoniaque : $C^8H^5AzS^2 + AzH^3 = C^8H^8Az^2S^2$.

Si l'on fait agir sur l'essence de moutarde de l'oxyde puce de plomb en présence de l'eau, l'huile essentielle perd à la fois du soufre et du carbone, et se transforme en une base nouvelle, la *sinapoline* $C^{14}H^{12}Az^2O^2$ (M. Will).

L'éthyliaque attaque vivement l'essence de moutarde, et produit une base organique liquide, l'*éthylthiosinnamine* $C^{12}H^{12}Az^2S^2$. On obtient dans les mêmes conditions, la *méthylthiosinnamine* et l'*amylthiosinnamine* (M. Hinterberger).

Quand on verse de l'essence de moutarde dans une dissolution alcoolique d'aniline, il se forme un alcali nouveau, dont la composition correspond à la formule suivante $C^{20}H^{12}Az^2S^2$, et auquel on a donné le nom de *phénylthiosinnamine* (M. Zinin).

Une base organique, la *naphtylthiosinnamine* $C^{28}H^{14}Az^2S^2$, cristallise en aiguilles brillantes lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange d'essence de moutarde et de naphtalidame dissoute dans l'ammoniaque (M. Zinin).

Ces bases seront décrites plus loin.

Préparation.

L'essence de moutarde ne préexiste pas dans les semences de *Sinapis nigra*. Elle résulte de l'action d'un ferment, que l'on a nommé *myro-*

sine, sur un sel que l'on extrait facilement de la moutarde, et qui a reçu le nom de *myronate de potasse*. Les phénomènes qui accompagnent la production de l'essence de moutarde constituent la *fermentation sinapisique* (MM. Robiquet, Bussy, Boutron et Fremy).

Pour obtenir l'essence de moutarde, c'est-à-dire pour faire réagir la myrosine sur le myronate de potasse, on distille avec de l'eau les semences du *Sinapis nigra*, que l'on a préablement soumises à la pression pour en extraire une certaine quantité d'huile grasse. On obtient une huile jaune, plus lourde que l'eau, que l'on purifie par une seconde distillation en présence de l'eau.

THIOSINNAMINE. $C^8H^8Az^2S^2$.

C^8	600,00	41,37
H^8	100,00	6,89
Az^2	350,00	24,13
S^2	400,00	27,61
	1450,00	100,00

Propriétés.

La thiosinnamine cristallise en prismes à base rhomboïdale, inodores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, sans action sur les réactifs colorés ; les alcalis caustiques en dégagent de l'ammoniaque, mais avec lenteur ; elle fond à 70°. Cette base se combine avec les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique ; ses sels ne sont pas cristallisables. Elle absorbe facilement le gaz chlorhydrique, et le composé qui en résulte forme un sel double avec le bichlorure de platine $C^8H^8Az^2S^2,HCl,PtCl^2$.

Préparation.

La préparation de la thiosinnamine est très simple. On introduit dans un flacon bouché à l'émeri 1 volume d'essence de moutarde et 4 volumes d'une dissolution concentrée d'ammoniaque ; après avoir agité, on abandonne le mélange à lui-même. Il se dépose, au bout de quelques jours, de beaux cristaux de thiosinnamine. Cette base est reprise par l'eau, décolorée au moyen du noir animal, et soumise à une nouvelle cristallisation. (MM. Dumas et Pelouze.)

ÉTHYLTHIOSINNAMINE. $C^{12}H^{12}Az^2S^2$.

Cette base est liquide, d'une saveur aromatique. On l'obtient en faisant arriver lentement des vapeurs d'éthyliaque dans de l'essence de moutarde.

Les sels d'éthylthiosinnamine sont en général incristallisables ; toute-

fois le chlorure double de platine et d'éthylthiosinnamine $C^{12}H^{12}Az^2S^2$, $HCl,PtCl^2$, présente l'aspect de fines aiguilles d'un beau jaune.

(M. Hinterberger.)

PHÉNYLTHIOSINNAMINE. $C^{20}H^{12}Az^2S^2$.

La phénylthiosinnamine forme des aiguilles incolores, inodores, fusibles à 75°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther.

Sous l'influence de l'oxyde de plomb hydraté, la phénylthiosinnamine se convertit en une substance cristalline ne renfermant pas de soufre. Il se produit en outre, dans cette réaction, une matière résinoïde incristallisable.

La phénylthiosinnamine se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique sans former des combinaisons définies. Elle se résinifie quand on la traite par l'acide azotique bouillant.

On prépare la phénylthiosinnamine en versant une dissolution alcoolique d'aniline dans de l'essence de moutarde. Le mélange s'échauffe beaucoup, et dépose par le refroidissement des cristaux de phénylthiosinnamine. (M. Zinin.)

NAPHTYLTHIOSINNAMINE. $C^{28}H^{14}Az^2S^2$.

La naphtylthiosinnamine cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 130°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool bouillant.

Cette base, traitée par l'oxyde de plomb, perd la totalité de son soufre et se convertit en une substance particulière qui est cristallisable. Il se produit en outre une matière onctueuse fort peu connue.

La naphtylthiosinnamine ne paraît pas former des sels. On l'obtient en abandonnant à lui-même un mélange d'essence de moutarde et de naphtalidame dissoute dans l'ammoniaque. (M. Zinin.)

SINNAMINE. $C^8H^6Az^2$.

C^8	600,00		58,53
H^6	75,00		7,31
Az^2	350,00		34,16
	1025,00		100,00

Cette substance, découverte par MM. Robiquet et Bussy, a été examinée ensuite par M. Simon, qui a démontré qu'elle devait être considérée comme une véritable base organique.

Propriétés.

La sinnamine cristallise en prismes incolores, d'une saveur amère,

solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther. Cette base précipite les sels de cuivre, de plomb, d'argent et de peroxyde de fer ; elle forme, avec différents acides, et principalement avec l'acide oxalique, des sels cristallisés. Le chlorhydrate de sinnamine donne, avec le perchlorure de platine, un précipité jaune cristallin, peu soluble.

Préparation.

Pour obtenir la sinnamine, on chauffe au bain-marie la thiosinnamine avec de l'oxyde de plomb nouvellement précipité et encore humide, jusqu'à ce que le mélange filtré ne noircisse plus au contact de la potasse et de l'oxyde de plomb. On épuise ensuite la masse par l'alcool bouillant qui dissout la sinnamine, et après avoir évaporé à consistance sirupeuse l'extrait alcoolique, on l'abandonne à lui-même. La sinnamine se dépose en cristaux brillants au bout de quelques mois.

La réaction par laquelle se produit la sinnamine peut être représentée de la manière suivante :

$$\underbrace{C^8H^8Az^2S^2}_{\text{Thiosinnamine.}} + 2PbO = \underbrace{C^8H^6Az^2}_{\text{Sinnamine.}} + 2PbS + 2HO.$$

ÉTHYLSINNAMINE. $C^{12}H^{10}Az^2$.

L'éthylsinnamine présente l'aspect d'aiguilles brillantes, qui sont fusibles, solubles dans l'alcool et l'éther. Cette base produit avec le bichlorure de mercure et avec le bichlorure de platine des combinaisons cristallisables dont voici les formules :

$$C^{12}H^{10}Az^2,3HgCl.$$
$$C^{12}H^{10}Az,HCl,PtCl^2.$$

On prépare l'éthylsinnamine en faisant réagir à chaud l'oxyde de plomb hydraté sur l'éthylthiosinnamine jusqu'à ce que le mélange filtré ne noircisse plus au contact de la potasse et de l'oxyde de plomb humide. On épuise alors la masse par de l'alcool bouillant, et, après avoir évaporé la dissolution alcoolique à consistance sirupeuse, on l'abandonne à elle-même. Elle dépose au bout de quelques mois des cristaux brillants d'éthylsinnamine.

SINAPOLINE. $C^{14}H^{12}Az^2S^2$.

C^{14}	1050,00	53,84
H^{12}	150,00	7,69
Az^2	350,00	17,94
S^2	400,00	20,53
	1950,00	100,00

Cette base se forme, comme l'a reconnu M. Simon, dans la réaction de la baryte ou de l'oxyde de plomb sur l'essence de moutarde :

$$2(C^8H^5AzS^2) + 4BaO + 2HO = C^{14}H^{12}Az^2S^2 + 2BaS + 2(BaO,CO^2).$$

Propriétés.

La sinapoline cristallise en lamelles grasses au toucher ; elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; sa réaction est alcaline ; elle absorbe le gaz chlorhydrique et produit un composé qui a pour formule :

$$C^{14}H^{12}Az^2S^2,HCl.$$

Une dissolution aqueuse de sinapoline précipite les bichlorures de platine et de mercure.

Préparation.

Pour obtenir la sinapoline, il suffit de maintenir quelque temps en ébullition un mélange d'essence de moutarde et d'eau de baryte, d'évaporer ensuite la liqueur jusqu'à siccité, de reprendre le résidu par l'alcool, et de concentrer la dissolution alcoolique. La sinapoline se dépose par le refroidissement.

On peut aussi faire chauffer l'essence de moutarde avec de l'oxyde de plomb hydraté jusqu'à ce que cet oxyde cesse de noircir, traiter ensuite la masse par l'eau bouillante, qui dissout la sinapoline, et laisser refroidir la liqueur. On obtient ainsi de beaux cristaux de sinapoline.

OXYDE D'ALLYLE. C^6H^5O.

C^6	450,00	73,46
H^5	62,50	10,20
O	100,00	16,34
	612,50	100,00

L'oxyde d'allyle est oléagineux et limpide ; son odeur diffère complétement de celle de l'essence d'ail. On le prépare en chauffant à 120°, dans un tube de verre scellé à la lampe, un mélange d'essence de moutarde et de chaux sodée.

L'azotate d'argent produit avec l'oxyde d'allyle une combinaison cristalline, qui a pour formule C^6H^5O,AgO,AzO^5. Ce composé, que l'on obtient facilement en traitant l'essence d'ail par l'azotate d'argent dissous dans l'alcool, donne de l'oxyde d'allyle pur quand on le soumet à l'action de l'ammoniaque (M. Wertheim).

MYROSINE. — ACIDE MYRONIQUE.

La *myrosine* est le ferment qui, en présence de l'eau, convertit le myronate de potasse en essence de moutarde.

La myrosine est incristallisable, et se rapproche par toutes ses propriétés des substances albumineuses : elle se coagule par l'action de la chaleur, des acides et de l'alcool ; ainsi coagulée, elle a perdu la propriété de réagir sur le myronate de potasse et de produire l'huile volatile de moutarde : cette propriété n'est pas du reste détruite sans retour, et elle reparaît au bout d'un certain temps, lorsque la myrosine est abandonnée dans l'eau.

Pour obtenir la myrosine, on traite par l'eau froide la farine de moutarde blanche. La liqueur est évaporée à une basse température, puis mélangée avec de l'alcool qui précipite la myrosine.

L'*acide myronique* est le principe qui, dans la graine de *Sinapis nigra*, se change en essence de moutarde sous l'influence de la myrosine.

Cet acide est incristallisable, inodore, d'une saveur amère, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Il se décompose par la distillation en divers produits volatils.

Tous les myronates sont solubles dans l'eau et donnent de l'essence de moutarde au contact de la myrosine humide.

Le myronate de potasse forme de beaux cristaux volumineux et transparents. Il est inaltérable au contact de l'air, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu.

Les myronates de soude, d'ammoniaque, de baryte, sont cristallisables et se préparent directement en combinant l'acide myronique avec ces différentes bases.

C'est à l'état de sel de potasse que l'acide myronique se trouve dans la moutarde noire. On l'extrait facilement par la méthode suivante :

La graine de moutarde, débarrassée par la pression de l'huile grasse qu'elle renferme, est épuisée par de l'alcool à 85°, qui coagule la myrosine et rend ce ferment inactif. On soumet le résidu à l'action de la presse, puis on le traite par l'eau tiède qui dissout le myronate de potasse. La liqueur est mélangée avec de l'alcool, afin de précipiter quelques substances mucilagineuses; on la filtre et on la concentre jusqu'à cristallisation. Le myronate de potasse ainsi obtenu est transformé en sel de baryte qui, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide myronique pur. (M. Bussy.)

SINAPISINE.

Lorsqu'on traite la moutarde blanche par l'alcool à 36°, on extrait une substance cristalline et sulfurée qui a reçu le nom de *sinapisine*. Cette substance, dont on doit la découverte à MM. O. Henry et Garot, peut, sous l'influence de la myrosine, éprouver une sorte de fermentation et se transformer en un principe piquant qui ne préexiste pas dans la moutarde blanche (MM. Boutron et Fremy).

SINAPINE. $C^{32}H^{24}AzO^{10}$.

C^{32}	2400,00	61,93
H^{24}	300,00	7,74
Az.	175,00	4,51
O^{10}	1000,00	25,82
	3875,00	100,00

La moutarde blanche contient le sulfocyanhydrate d'une base particulière, qui a été nommée *sinapine*.

La sinapine n'est connue qu'en dissolution aqueuse. Lorsqu'on cherche à obtenir cette base à l'état sec, elle se dédouble en un *acide sinapique* $C^{22}H^{12}O^{10}$ et en une base nouvelle, la *sinkaline* $C^{10}H^{14}AzO^{2}$.

La dissolution aqueuse de la sinapine est de couleur jaune ; elle précipite les sels de cuivre en vert, les sels d'argent et les sels de peroxyde de mercure en brun.

La sinapine forme des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique. On l'extrait par la méthode suivante :

La graine de moutarde, débarrassée autant que possible par la pression de l'huile grasse qu'elle renferme, est épuisée successivement à froid et à chaud par de l'alcool à 85°. On réunit ensuite les extraits alcooliques dans un appareil distillatoire que l'on chauffe jusqu'à ce que les trois quarts environ de l'alcool soient passés dans le récipient. Le résidu de la distillation se divise par le refroidissement en deux couches distinctes : la couche supérieure est de l'huile grasse qui n'a pas été enlevée par la pression ; la couche inférieure est une dissolution de sulfocyanhydrate de sinapine. Cette dissolution, séparée au moyen d'une pipette et abandonnée à elle-même, cristallise au bout de huit jours. Le sulfocyanhydrate de sinapine ainsi obtenu est repris à chaud par de l'alcool à 90° ; on additionne la liqueur d'acide sulfurique, puis on l'abandonne au refroidissement. Il se dépose alors des cristaux de sulfate de sinapine. En décomposant une dissolution de ce sel par la quantité d'eau de baryte nécessaire pour précipiter la totalité de l'acide sulfurique, on obtient la sinapine (MM. Babo et Hirschbrunn).

ESSENCE D'AIL. C^6H^5S.

C^6	450,00	63,15
H^5	62,50	8,77
S.	200,00	28,08
	712,50	100,00

L'étude importante de l'essence d'ail, ou *sulfure d'allyle*, est due à M. Wertheim.

Propriétés.

L'essence d'ail est liquide, incolore, limpide, d'une odeur repoussante, plus légère que l'eau, peu soluble dans ce liquide, très soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se décompose lorsqu'on la chauffe à 150° ; elle n'est altérée ni par les acides ni par les alcalis étendus ; l'acide azotique concentré la détruit rapidement.

Le sulfure d'allyle agit sur les dissolutions d'argent, de mercure, d'or et de palladium, et donne naissance à des composés que l'on peut considérer comme des combinaisons de sulfure d'allyle et de sulfure métallique.

L'azotate d'argent produit avec l'essence d'ail un composé cristallin qui a pour formule AgO,C^6H^5O,AzO^5. Ce corps, traité par l'ammoniaque, donne de l'oxyde d'allyle C^6H^5O.

Préparation.

Pour obtenir l'essence d'ail, on distille avec de l'eau des bulbes d'*Allium sativum* (gousse d'ail) : une huile pesante et fétide qui contient beaucoup d'essence passe dans le récipient ; cette huile, rectifiée d'abord au bain-marie, puis distillée sur du potassium, donne l'essence d'ail pure.

On obtient artificiellement l'essence d'ail en traitant par du sulfure de potassium l'huile essentielle de moutarde noire.

ESSENCE DE RAIFORT. $C^8H^{16}Az^2S$.

L'essence de raifort est limpide et possède tous les caractères de l'huile essentielle de moutarde ; comme celle-ci, elle se combine avec le gaz ammoniac.

On obtient l'essence de raifort en distillant la racine de cette plante avec les deux tiers de son poids d'eau dans un alambic de verre, car l'essence attaque le cuivre et l'étain. On la rectifie ensuite par une nouvelle distillation, et on la dessèche sur du chlorure de calcium.

(M. Hubatka.)

Les plantes appartenant à la famille des crucifères ne donnent pas d'essence, quand, au lieu de les distiller avec de l'eau, on les dessèche préalablement et qu'on les chauffe à 100° ; lorsqu'on les épuise par de l'alcool, ce liquide ne contient pas d'huile, et le résidu distillé avec de l'eau ne fournit aucune essence. Il résulte des expériences de M. Pless : 1° Que les grains et les feuilles du *Thlaspi arvense*, distillés avec de l'eau, donnent un mélange d'essence de moutarde et d'ail ; 2° que la première de ces deux essences se produit seule par la distillation, en présence de l'eau et des plantes suivantes : *Iberis amara ; Capsella Bursa-pastoris; Raphanus Raphanistrum ; Sisymbrium officinale.* D'après M. Wertheim, les racines d'*Alliaria officinalis* contiennent au printemps une petite quantité d'essence identique avec l'huile essentielle de moutarde. Le *Lepidium ruderale*, le *Lepidium sativum*, et le *Lepidium compostum*, fournissent une essence sulfurée différente des essences de moutarde et d'ail.

L'essence de la graine de capucine (*Tropæolum majus*) et l'essence d'assa fœtida contiennent du soufre.

On reconnaît facilement les huiles sulfurées en mettant l'eau saturée de ces huiles avec du zinc et de l'acide sulfurique ; l'hydrogène qui se dégage est mêlé alors d'acide sulfhydrique (M. Bernays).

RÉSINES.

GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉSINES.

Les substances résineuses ont une grande importance industrielle. Elles sont abondantes dans la végétation ; mais leur étude chimique laisse encore beaucoup à désirer. On les extrait ordinairement en pratiquant sur les troncs de certains arbres des incisions qui laissent écouler des mélanges de résine et d'huile essentielle. On opère la séparation de ces deux corps en distillant la résine naturelle à feu nu ou bien en présence de l'eau.

Les résines présentent un certain nombre de propriétés générales qui ont été exposées dans un travail remarquable que l'on doit à M. Unverdorben. Leur consistance est variable. Elles sont souvent solides et translucides ; on les obtient rarement incolores. Quelques-unes sont plus lourdes que l'eau ; elles deviennent électriques par le frottement et ne conduisent pas l'électricité.

Les résines sont toutes insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool à chaud ; leur dissolution alcoolique, mélangée avec de l'eau, devient laiteuse et la résine s'en sépare. Quelques-unes, telles que la résine copal, sont insolubles dans l'alcool.

La plupart des résines sont solubles dans l'éther. Cependant quelques-unes, comme la résine de jalap, ne s'y dissolvent pas.

En général, les résines se dissolvent dans les huiles fixes et les huiles volatiles.

Quelques résines peuvent cristalliser, mais en général elles sont incristallisables. Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, elles se ramollissent, entrent en fusion et donnent naissance par la distillation à des carbures d'hydrogène solides, liquides et gazeux, à de l'acide phénique, etc.

Elles sont toutes combustibles : leur flamme est peu éclatante, très fuligineuse et laisse un dépôt charbonneux. L'oxygène n'exerce pas ordinairement d'action sur les résines ; on cite cependant la résine de gaïac, qui, exposée à l'air, se colore fortement en bleu.

Le chlore décolore les résines ; l'acide sulfurique les dissout souvent sans les altérer ; quelquefois il les colore en rouge. Lorsqu'on chauffe un mélange d'acide sulfurique et de résine, il se dégage de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, et l'on obtient un résidu qui a reçu le nom de *tannin artificiel*. M. Chevreul a soumis les tannins artificiels à une étude générale, et a démontré qu'ils étaient formés par la combinaison de la substance organique avec l'acide sulfurique. Cette observation peut être considérée comme le point de départ des recherches qui ont été entreprises dans la suite sur les acides doubles.

Les alcalis dissolvent souvent les résines, qui se comportent dans ce cas comme des acides faibles. L'acide azotique les oxyde avec énergie.

M. Unverdorben a proposé de diviser les résines en *résines positives* et *résines négatives*. Les résines négatives ou acides, comme la colophane, rougissent les couleurs végétales et se combinent avec les bases. Les résines positives ou indifférentes ne s'unissent pas aux bases et n'exercent aucune action sur les couleurs végétales.

Les résines forment avec les bases des sels qui portent le nom de *résinates*, et que l'on nomme improprement *savons de résines*. Les savons de résines moussent dans l'eau comme les savons formés par les corps gras, mais ils ne sont pas précipités par le sel marin comme les savons ordinaires.

M. Unverdorben a démontré que les résines sont ordinairement des mélanges de plusieurs corps résineux qu'il a séparés, soit au moyen des dissolvants tels que l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine, soit en ajoutant dans les dissolutions alcooliques de résines, des dissolutions également alcooliques de sels métalliques, tels que les acétates de plomb ou de cuivre qui précipitent certaines résines en combinaison avec l'oxyde métallique et laissent les autres en dissolution dans l'alcool. M. Unverdorben a donné aux corps résineux extraits d'une résine naturelle les noms de : *résine alpha*, *bêta*, *gamma*, etc.

Les résines dérivent en général de carbures d'hydrogène ou d'huiles essentielles qui, en absorbant l'oxygène, se résinifient. C'est ainsi que l'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$ se transforme en *colophane* $C^{20}H^{16}O^2$ en absorbant 2 équivalents d'oxygène.

Quelques chimistes admettent que les carbures d'hydrogène, ou les essences dans leur résinification, perdent de l'hydrogène en absorbant l'oxygène.

On a divisé les substances résineuses en cinq classes :

La première comprend les matières résineuses qui sont formées par une huile et une résine acide.

On place dans la seconde classe les substances résineuses qui contiennent une huile et une résine neutre.

La troisième comprend les résines qui ne sont pas accompagnées d'huiles volatiles.

On range dans la quatrième classe les *gommes-résines*, c'est-à-dire les substances qui peuvent être considérées comme des mélanges de résine et de matière gommeuse.

La cinquième classe comprend les *baumes*.

TÉRÉBENTHINES.

Les térébenthines sont des composés naturels formés par le mélange d'une résine acide de consistance molle avec une huile essentielle. Elles proviennent, pour la plupart, des arbres de la famille des conifères. Les principales sont :

La *térébenthine de Bordeaux* qui appartient au *Pinus maritima :* elle est d'une odeur désagréable, d'une saveur âcre et amère.

La *térébenthine de Venise, d'Alsace :* elle provient du *Pinus Picea* (*Abies pectinata*) ; elle est transparente ; sa saveur est amère.

La *térébenthine ordinaire* ou *des Vosges* découle du *Pinus Larix* (*Larix europœa*).

La *térébenthine de Boston*, du *Pinus australis*.

La *térébenthine d'Amérique* provient du *Pinus Strobus*.

La *térébenthine de Hongrie*, du *Pinus Mughus*.

La *térébenthine des monts Carpathes*, du *Pinus Cimbra*.

Le *baume du Canada* provient de l'*Abies balsamea :* il est presque incolore, d'une saveur âcre.

Le *baume de la Mecque* découle du *Balsamodendron gileadense* et *opobalsamum*.

La *térébenthine de Chio* est produite par le *Pistacia Terebinthus :* elle est d'une couleur citrine verdâtre, d'une odeur agréable, analogue à celle du fenouil, d'une saveur parfumée.

La *sandaraque* s'extrait du *Juniperus communis*.

Le *baume de copahu* provient des *Copaifera officinalis* et *bijuga* (famille des légumineuses).

TÉRÉBENTHINE ORDINAIRE.

La térébenthine ordinaire provient du *Pinus Larix* (*Larix europœa*).

Pour extraire la térébenthine, on enlève, à partir de quelques centimètres de terre, une bande d'écorce de $0^m,12$ de large sur $0^m,30$ de haut; on pratique alors une incision de $0^m,007$ de profondeur sur $0^m,03$ de hauteur, et l'on place au-dessous de l'incision une petite terrine dans laquelle vient se rendre la térébenthine. Lorsque la matière résineuse ne s'écoule plus, on pratique une nouvelle incision au-dessus de la première, et ainsi de suite jusqu'à la hauteur de 5 mètres.

Un arbre, dans les Landes, dure soixante-quinze ans et peut donner par an 4 kilogrammes de térébenthine.

On purifie la térébenthine, qui est toujours mélangée de matières ligneuses, en l'exposant au soleil et à la vapeur, puis en la décantant lorsqu'elle est devenue liquide. La partie solide est distillée dans des appareils de fonte ou de cuivre : c'est elle qui donne l'essence.

125 kilogrammes de térébenthine donnent environ 15 kilogrammes d'essence et 110 de matière résineuse qui porte le nom de *colophane*. Lorsque le bois est épuisé, on le coupe en morceaux, et en le distillant on obtient un goudron qui, mélangé au brai gras, sert dans le calfatage des navires.

COLOPHANE.

Cette résine n'est pas un principe immédiat pur : elle contient tantôt deux, tantôt trois acides isomériques, qui sont désignés sous les noms d'*acides pinique*, *pimarique* et *sylvique*. Ces trois acides ont le même équivalent, qui est exprimé par $C^{40}H^{29}O^3,HO$. Leurs sels ont pour formule $MO,C^{40}H^{29}O^3$. (M. Laurent.)

L'acide pinique constitue la résine amorphe qui se trouve dans la colophane. Il présente beaucoup d'analogie avec l'acide sylvique.

Pour l'obtenir, on traite à froid la colophane par de l'alcool à 72°, puis on verse de l'acétate de cuivre dans la dissolution. Il se précipite du pinate de cuivre qu'on recueille sur un filtre et qu'on décompose ensuite par un acide minéral, après l'avoir lavé soigneusement.

L'acide sylvique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'acide acétique concentré, l'huile de naphte et l'essence de térébenthine. Il fond à 125° environ, et forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels solubles et incristallisables.

La dissolution alcoolique d'acide sylvique, abandonnée à elle-même,

dépose au bout de quelque temps une substance particulière, l'*acide oxysylvique* (M. H. Rose).

On obtient ordinairement l'acide sylvique en épuisant à chaud, par de l'alcool, les résidus de la préparation de l'acide pinique. L'extrait alcoolique dépose en se refroidissant des lames rhomboïdales d'acide sylvique qu'on lave rapidement avec de l'alcool.

La térébenthine qui s'écoule du *Pinus maritima* contient, à la place de l'acide pinique, un autre acide qui a été décrit sous le nom d'*acide pimarique*. L'acide pimarique cristallise en prismes à base rectangulaire ou en prismes droits à six pans. Il est soluble dans l'alcool bouillant et surtout dans l'éther ; il fond à 125° (M. Laurent).

L'acide pimarique cristallisé se transforme à la longue en *acide pimarique amorphe*, qui ressemble beaucoup à l'acide pinique, s'il n'est l'acide pinique même. L'acide pimarique qui a été fondu n'éprouve aucune modification. L'acide pimarique cristallisé dans l'alcool exige, pour se dissoudre, 10 fois son poids de ce liquide, tandis que le même acide, après avoir été fondu et réduit en poudre, peut se dissoudre presque instantanément dans son propre volume d'alcool. Cette dissolution est accompagnée d'une circonstance digne de remarque : une partie considérable de l'acide pimarique se sépare de la liqueur et repasse à la modification cristallisée (M. Laurent).

Lorsqu'on soumet l'acide pimarique à la distillation, il se forme un acide identique avec l'acide sylvique, et une substance huileuse $C^{40}H^{28}O^{2}$ nommée *pimarone* (M. Laurent).

L'acide pimarique, dissous dans l'acide sulfurique concentré, puis précipité par l'eau, éprouve une hydratation, perd sa propriété de cristalliser et se change en *acide hydropimarique* $C^{40}H^{30}O^{4},HO$.

Quand on traite l'acide pimarique par l'acide azotique, on produit un acide nommé *acide azomarique* ou *nitromarique*, et qui a pour formule $C^{40}H^{26}(AzO^{4})^{2}O^{8}$ (M. Laurent).

Cet acide est jaune, amorphe, résineux et insoluble ; par la chaleur, il se ramollit et se décompose en entrant en fusion. Son sel ammoniacal, qui est très soluble, se dessèche en plaques transparentes d'un rouge orangé. L'acide azomarique est bibasique.

M. Caillot a trouvé dans la térébenthine de Strasbourg une substance cristalline qu'il a nommée *abiétine*, et qui est accompagnée d'*acide abiétique*. Ce chimiste a constaté dans cette térébenthine la présence de l'acide succinique.

La colophane est décomposée par la distillation. 1200 kilogrammes de résine donnent, quand on les distille, 45 kilogrammes d'huile essentielle, 410 kilogrammes d'huile peu volatile, 950 kilogrammes de goudron.

On trouve dans les produits de cette dissolution quatre carbures d'hy-

drogène différents qui ont été étudiés par MM. Pelletier et Walter. L'un a été nommé *rétinaphte ;* il bout à 108°, et a pour formule $C^{14}H^{8}$. Il a la même composition que le benzoène obtenu par M. Deville dans la distillation de la résine du baume de Tolu. Le second a été nommé *rétinyle* $C^{10}H^{12}$; il bout à 150°. Le troisième est le *rétinole* $C^{32}H^{16}$; il entre en ébullition à 240°. Enfin le quatrième est la *métanaphtaline*, qui est isomérique avec la naphtaline. La métanaphtaline est blanche, cristalline ; elle fond à 67° et bout à 325°. On donne au mélange de ces différents carbures d'hydrogène le nom d'*huile de résine.*

La partie de l'huile de résine qui bout entre 108° et 150°, et qui est un mélange de rétinaphte et de rétinyle, est employée dans l'industrie pour remplacer l'essence de térébenthine dans quelques-unes de ses applications.

La partie qui bout vers 240°, et que l'on peut considérer comme du rétinole, entre dans la composition de certaines encres d'imprimerie. Mélangée à la chaux, elle forme une sorte de graisse que l'on désigne dans le commerce sous le nom de *graisse noire*, et qui sert à graisser les roues, les machines, etc.

Le rétinole n'a pu être employé jusqu'ici en mélange avec les huiles grasses pour servir d'huile à brûler ; même dans de petites proportions, il rend la flamme des lampes très fuligineuse. Le rétinole ne peut entrer dans la composition des mélanges de céruse et d'huile qui servent à la peinture : il s'évapore au bout de quelque temps et laisse la céruse sous forme pulvérulente.

Les huiles de résine ont été employées dans la préparation du gaz de résine qui possède un pouvoir éclairant très intense.

Lorsqu'on distille la colophane avec la chaux, on obtient deux substances liquides. L'une a été nommée *résinone*, elle bout à 78° ; l'autre a été appelée *résinéone*, son point d'ébullition est à 148°. Il se forme dans cette distillation de l'acide carbonique qui reste uni à la chaux (Fremy).

BAUME DE COPAHU.

Le *baume de copahu* s'extrait par incision de plusieurs arbres de la famille des cæsalpiniées et du genre *Copaifera.*

On trouve dans le commerce trois espèces de baumes de copahu : le *copahu du Brésil*, le *copahu de Cayenne* et le *copahu de la Colombie.*

Le copahu du Brésil est liquide, transparent, d'un jaune foncé, d'une odeur désagréable et d'une saveur repoussante. Il se dissout sans résidu dans l'alcool.

Le copahu de Cayenne est plus visqueux que le précédent et d'une odeur agréable de bois d'aloès.

Le copahu de la Colombie se distingue facilement des deux premiers parce qu'il dépose dans les tonneaux dont on se sert pour le transporter une résine acide et cristallisable qui a pour formule $C^{40}H^{28}O^{6}$ (M. Fehling).

La composition chimique du baume de copahu a été déterminée avec soin par Gerber et Stolze. Cette matière contient une huile volatile, une résine acide, l'*acide copahuvique* ou *copahu résinique* $C^{40}H^{30}O^{4}$, et une résine visqueuse.

L'acide copahuvique a été étudié par MM. Rose et Schweitzer : il est inodore, soluble dans l'éther et dans l'alcool. Ses combinaisons avec les bases sont aussi solubles dans les mêmes dissolvants.

Pour obtenir l'acide copahuvique, on dissout le baume de copahu dans l'ammoniaque et l'on abandonne la liqueur à elle-même dans un endroit frais. Il se dépose bientôt de l'acide copahuvique, qu'on purifie par des cristallisations successives dans l'alcool.

SANDARAQUE.

La *sandaraque* est une résine d'un jaune très pâle, d'une odeur très faible. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'essence de térébenthine. Cette résine se compose de trois résines acides. La première a pour formule $C^{40}H^{62}O^{5}$. C'est une poudre blanche ou jaune, peu fusible, à peine soluble dans l'alcool. La seconde a pour formule $C^{46}H^{62}O^{6}$. Elle est d'un jaune clair, se ramollit à 100°, se dissout aisément dans l'alcool froid, et forme au moins les trois quarts de la résine naturelle. La troisième a pour formule $C^{40}H^{60}O^{6}$. Elle forme une poudre jaune pâle soluble dans l'alcool bouillant et peu fusible. (M. Johnston.)

Les résines de la seconde classe sont les substances auxquelles M. Bonastre a donné le nom de *sous-résines*. Il faut ranger dans cette classe la résine animé et la cire de palmier. On ne peut pas les considérer comme des acides, car elles ne paraissent pas s'unir avec les alcalis; leur étude est encore incomplète.

ÉLÉMI.

On a donné le nom d'*élémi* à plusieurs résines jaunes et odorantes qui proviennent des arbres de la famille des térébinthacées. Ces résines possèdent à peu près les mêmes propriétés.

L'élémi du commerce renferme :

1° Une résine cristallisable ;

2° Une substance résineuse amorphe qui a pour formule $C^{40}H^{30}O^{4}$ (M. Johnston);

3° Des quantités variables d'une huile essentielle isomérique avec l'essence de térébenthine.

La résine cristallisable est blanche, soluble dans l'alcool concentré et bouillant. Elle entre pour un tiers environ dans la composition de l'élémi.

La substance résineuse amorphe est très soluble dans l'alcool froid. Elle rougit la teinture de tournesol (M. Bonastre).

RÉSINE DE L'ARBRE A BRAI.

Cette résine est d'un gris verdâtre, gluante, d'une odeur agréable (Maujean). Elle renferme quatre substances différentes :

1° L'*amyrine*, matière résineuse, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans l'alcool bouillant et l'éther, fusible à 174°.

2° La *bréine*, substance soluble dans l'alcool, dans l'éther, insoluble dans l'eau, fusible à 187°, et qui cristallise en prismes rhomboïdaux obliques.

3° La *bryoïdine*, résine neutre et amère, qui cristallise en fibres soyeuses, fusibles à 135°, volatiles, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther.

4° La *bréidine*, qui cristallise en prismes rhomboïdaux transparents, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles au-dessus de 100°, volatils sans décomposition.

La résine de l'arbre à brai provient du *Canarium album*.

Les indigènes des îles Philippines l'emploient pour calfater les bateaux (M. Baup).

MASTIC.

Le *mastic* se trouve dans le commerce en larmes ou en grains jaunâtres, transparents, friables, d'une saveur faiblement aromatique, et d'une odeur agréable.

Cette substance renferme deux résines différentes, dont l'une est acide, insoluble dans l'eau, et a pour formule $C^{40}H^{30}O^{4}$ (M. Johnston).

On extrait par incision le mastic du *Pistacia Lentiscus* (térébinthacée qui croît dans l'île de Chio).

RÉSINE COWDIE.

La *résine cowdie* provient du *Dammara australis ;* elle est très fusible, d'une couleur d'ambre clair. L'alcool la sépare en deux produits : l'un

est une résine acide, l'*acide dammarique*, et l'autre une résine neutre, la *dammarane* (M. R. Thomson).

L'acide dammarique a pour formule $C^{40}H^{30}O^{6},HO$.

La dammarane $C^{40}H^{31}O^{5}$ est une résine blanche et cassante.

La résine cowdie donne à la distillation sèche une huile de couleur d'ambre qui bout à une température plus élevée que l'eau : elle a reçu le nom de *dammarol* et a pour formule $C^{40}H^{28}O^{3}$. Distillée avec cinq ou six fois son poids de chaux vive, cette résine donne la *dammarone*, liquide, soluble dans l'alcool, bouillant à 122°.

RÉSINE COPAL.

Parmi les résines de la troisième classe, la plus remarquable sans aucun doute est la *résine copal*, qui sert à la préparation des vernis durs de bonne qualité. Cette résine s'écoule de l'*Hymenæa verrucosa;* elle est très dure, presque incolore, sans odeur ni saveur. Sa densité est 1,139. Cette résine fond en s'altérant ; elle est presque insoluble dans l'alcool anhydre ; elle se ramollit dans de l'alcool bouillant et finit par se dissoudre sous l'influence de la vapeur d'alcool : elle se gonfle dans l'éther et se dissout ensuite. Elle est à peine soluble dans les alcalis.

Lorsqu'on broie la résine copal et qu'on la garde à l'étuve pendant un mois, elle absorbe l'oxygène de l'air, perd du carbone, et devient très soluble dans l'éther et même dans l'alcool. On tire souvent parti de cette propriété pour préparer certains vernis.

D'après M. Unverdorben, le copal contiendrait jusqu'à cinq résines différentes, dont quatre acides et une neutre.

M. Filhol a retiré du copal trois résines dont il a déterminé la composition :

1° $C^{40}H^{31}O^{5}$, soluble dans l'alcool anhydre ;

2° $C^{40}H^{31}O^{3}$, insoluble dans l'alcool et l'éther ;

3° $C^{40}H^{31}O^{2}$, insoluble dans tous les dissolvants.

Le copal que l'on fait fondre et que l'on brûle pendant quelques secondes éprouve une altération et devient propre à entrer dans la composition des vernis gras.

La *résine courbaril*, ou copal tendre de l'Inde, qui provient de l'*Hymenæa courbaril*, se présente en larmes globulaires blanches, fusibles à 100°, solubles à froid dans l'essence de térébenthine et à peu près insolubles dans l'alcool anhydre (M. Filhol).

On importe d'Amérique un copal tendre d'un jaune pâle, dont l'éclat est vitreux et l'odeur agréable (Paoli).

Ce copal est entièrement soluble dans l'alcool bouillant et se dédouble au contact de l'alcool froid en deux résines particulières, dont l'une est identique avec l'acide pinique (M. Laurent).

RÉSINE LAQUE.

Cette résine exsude de plusieurs arbres de l'Inde par suite de piqûres faites aux arbres par la femelle d'un insecte hémiptère *Coccus Lacca.* C'est cet insecte qui donne à la résine laque la couleur rouge qui la caractérise.

La composition de la résine laque est très complexe ; on peut en retirer cinq résines différentes :

1° Une résine soluble dans l'alcool et l'éther ;

2° Une résine soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther ;

3° Une résine peu soluble dans l'alcool froid ;

4° Une résine cristallisable ;

5° Une résine soluble dans l'huile de naphte, insoluble dans l'alcool et l'éther (M. Unverdorben).

On trouve dans le commerce trois espèces de laques : la *laque en bâtons*, la *laque en grains*, et la *laque en écailles*, qui résulte de la fusion de la première.

Ces trois espèces de laques présentent la composition suivante :

	Laque en bâtons.	Laque en grains.	Laque en écailles.
Résine	68,0	88,5	90,9
Matières colorantes	10,0	2,5	0,5
Cire	6,0	4,5	4,0
Gluten	5,5	2,0	2,8
Corps étrangers	6,5	»	»
Perte	4,0	2,5	1,8
	100,0	100,0	100,0

(HATCHETT.)

Le *lac-laque*, dont on fait usage en teinture, s'obtient en épuisant la laque en bâtons par une dissolution étendue de carbonate de soude et en précipitant ensuite l'extrait par l'alun.

Lorsque les plus grands soins sont apportés dans cette préparation, le produit est désigné sous le nom de *lac-dye*.

La résine laque a plusieurs usages fort importants. C'est elle qui sert à souder les pièces de terre et de faïence. On la fait entrer dans la fabrication de la cire à cacheter. Une bonne cire à cacheter est formée de 48 parties de laque en écailles, de 12 parties de térébenthine, de 1 partie de baume du Pérou et de 36 parties de vermillon.

SUCCIN. — AMBRE JAUNE. — ÉLECTRON.

Ce corps doit être considéré comme une résine fossile ; il se trouve dans les terrains d'argile plastique et dans la partie inférieure des terrains crétacés. On le récolte surtout sur les côtes méridionales de la Baltique, en Prusse. Il forme des rognons jaunes et transparents, assez semblables à la gomme, mais plus fragiles. Sa cassure est conchoïde ; sa couleur varie du jaune au brun. Sa densité est 1,081. Il fond à 287°; il brûle en répandant une odeur agréable, et laisse un résidu charbonneux ; il est insoluble dans l'eau : l'alcool absolu ou l'éther n'en dissolvent que 10 à 12 pour 100 de leur poids ; après avoir été fondu, le succin est devenu complétement soluble dans l'alcool ; ainsi modifié, il peut entrer dans la composition du vernis.

L'acide sulfurique concentré dissout le succin en prenant une teinte brune ; l'eau, versée dans la dissolution, en sépare une combinaison de succin et d'acide sulfurique (M. Unverdorben).

Le succin, soumis à la distillation, donne : 1° plusieurs carbures d'hydrogène liquides, dont le point d'ébullition varie de 140° à 190° ; ces carbures sont isomériques avec l'essence de térébenthine ; 2° une matière cireuse qui se compose d'une substance jaune identique avec le chrysène et d'un corps cristallin blanc, que l'on a nommé *succitérène ;* 3° un acide volatil, l'*acide succinique.*

On obtient une plus grande quantité d'acide succinique en grillant le succin avec une faible proportion d'acide sulfurique. L'acide succinique paraît, du reste, préexister en partie dans le succin, car on peut le retirer en traitant cette résine, préalablement pulvérisée, par des dissolutions alcalines.

Le succin, distillé avec une dissolution concentrée de potasse caustique, produit un sublimé cristallin, identique avec le camphre ordinaire (Reich). Déjà M. Dœpping avait annoncé que le succin, traité par l'acide azotique, donne naissance à du camphre.

RÉSINE ICICA.

Cette résine a été étudiée par M. Francis Scribe. Elle se présente sous la forme de petites masses ou de grains opaques d'un blanc jaunâtre, d'une odeur douce et agréable. La résine icica est à peu près insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'essence de térébenthine. Sa dissolution alcoolique ne précipite ni les sels de plomb, ni les sels d'argent.

On doit considérer la résine icica comme un mélange de trois résines

neutres, la *bréane*, l'*icicane* et la *colophane*, que l'on peut séparer en profitant de la différence de leur solubilité dans l'alcool.

La bréane est blanche, nacrée, sèche au toucher ; elle cristallise facilement en petites aiguilles radiées, non phosphorescentes, parfaitement neutres, brûlant avec une flamme fuligineuse, insolubles dans l'eau et les alcalis, presque insolubles à froid dans l'alcool, fusibles à 157°.

L'icicane diffère de la bréane par sa composition et par sa solubilité dans l'alcool, qui dissout 1/100 de bréane et 2/100 d'icicane. Elle paraît avoir beaucoup d'analogie avec la céroxyline.

RÉSINE DE GAÏAC.

La *résine de gaïac* est d'un brun verdâtre, friable, soluble en partie dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, et insoluble dans les huiles grasses. Son odeur rappelle celle du benjoin, sa saveur est âcre ; elle laisse dans la gorge une sensation de chaleur prononcée.

L'acide azotique dissout la racine de gaïac en prenant une teinte verte ; l'eau, versée en petite quantité dans la dissolution, y détermine la formation d'un précipité vert, tandis que la liqueur se colore en bleu ; l'addition d'une nouvelle quantité d'eau rend le précipité bleu et la liqueur brune.

La potasse et l'acide sulfurique dissolvent facilement la résine de gaïac. Le sous-acétate de plomb la précipite complétement de sa dissolution alcoolique.

La résine de gaïac a pour propriété caractéristique de se colorer en bleu sous l'influence des rayons violets du spectre et de se décolorer par les rayons rouges. Ce phénomène de coloration est dû évidemment à une oxydation, car il peut être produit immédiatement par le chlore. L'acide sulfureux décolore la résine de gaïac bleue.

On peut retirer de la résine de gaïac un acide particulier, l'*acide gaïacique* (M. Thierry), qui a pour formule $C^{12}H^{8}O^{6}$ (M. Deville). L'acide gaïacique cristallise en aiguilles. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et se convertit facilement en gaïacyle.

Les produits de la distillation de la résine de gaïac ont été examinés par MM. Pelletier, Deville et Sobrero. On a obtenu d'abord une substance huileuse qui a été nommée *gaïacyle*, et qui a pour formule $C^{10}H^{8}O^{2}$. Cette substance est incolore ; son odeur rappelle celle de l'essence d'amandes amères ; elle bout à 118°. Sa densité est 0,874. Le gaïacyle, exposé à l'air, absorbe l'oxygène et se transforme en une substance blanche et cristallisable en très belles lames.

Le gaïacyle est accompagné d'une autre substance liquide que l'on a nommée *hydrure de gaïacyle*, et qui a pour formule $C^{14}H^{8}O^{4}$. Ce corps ne

diffère de l'hydrure de salicyle que par 2 équivalents d'hydrogène qu'il contient en plus. Il est incolore. Sa densité à 22° est 1,119; il bout à 210°; sa densité de vapeur est 4,9. Il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool et l'éther; il s'unit aux bases, et donne avec elles des composés cristallins; il réduit les sels d'or et d'argent et ramène au minimum les sels de peroxyde de fer et de cuivre. Il forme, quand on le traite par le chlore et le brôme, des acides cristallisés qui sont représentés par les formules $C^{14}H^4Cl^4O^4$ — $C^{14}H^4Br^4O^4$.

La résine de gaïac provient du *Guajacum officinale*.

GOMME AMMONIAQUE.

La *gomme ammoniaque* s'écoule de la racine d'une plante connue sous le nom d'*Heracleum gummiferum*. On la trouve tantôt sous la forme de grains blancs, jaunes ou rougeâtres, tantôt sous la forme de gâteaux mêlés de sable ou de sciure de bois. Son odeur alliacée et désagréable est due à la présence d'une huile volatile qu'elle contient. Cette gomme-résine se ramollit dans la main; traitée par l'alcool froid, elle donne par l'évaporation une résine qui a pour formule $C^{40}H^{24}O^8$ (M. Johnston).

On a trouvé la gomme ammoniaque composée de :

Résine	72,0	70,0
Gomme soluble	22,4	18,4
Bassorine	1,6	4,4
Huile volatile et perte	4,0	7,2
	100,0	100,0
	(BUCHOLZ.)	(BRACONNOT.)

ASSA FOETIDA.

L'*assa fœtida* s'extrait par incision de la racine du *Ferula Assa fœtida*, qui croît en Perse. On la trouve en lames ou bien en masses rougeâtres parsemées de larmes blanches. Cette résine rougit par le contact de l'air et se ramollit facilement. Sa densité est égale à 1,327. M. Johnston a retiré de l'assa fœtida, à l'aide de l'alcool, une résine qui a pour formule $C^{40}H^{26}O^{10}$.

En distillant l'assa fœtida avec de l'eau, on obtient une huile très volatile plus légère que l'eau, qui possède une odeur fétide et alliacée. Cette huile est à peine soluble dans l'eau, très soluble au contraire dans l'alcool et l'éther. Elle contient du soufre et peut être représentée par la formule $C^{15}H^8S^2O$ (M. Zeise).

L'assa fœtida renferme :

Résine.	65,00
Gomme soluble	19,44
Bassorine	11,16
Huile volatile	3,60
Malate acide de chaux et perte.	0,30
	100,00

(PELLETIER.)

EUPHORBE.

Ce corps s'extrait par incision de l'*Euphorbia officinalis*. On le trouve dans le commerce en larmes irrégulières ; il est inodore ; sa saveur, qui ne se manifeste qu'au bout de quelque temps, est âcre et désagréable. Appliqué sur la peau, il produit un effet vésicant comparable à celui des cantharides.

L'euphorbe contient deux résines différentes, dont l'une, qui a pour formule $C^{40}H^{30}O^{6}$, est amorphe et cassante à froid (M. Johnston).

GALBANUM.

Le *galbanum* se retire du *Bubon Galbanum*. Son odeur est camphrée ; sa saveur est brûlante, et ensuite fraîche et amère.

La résine de galbanum, qui a pour formule $C^{40}C^{22}O^{7}$ (Johnston), soumise à la distillation, donne naissance à une huile qui est d'un beau bleu indigo, et qui se dissout dans l'alcool en communiquant à ce liquide sa couleur bleue.

RÉSINE DE JALAP.

La *résine de jalap* s'extrait de la racine du *Convolvulus Jalapa*. Lorsqu'on la chauffe ou qu'on la frotte, elle répand une odeur désagréable et caractéristique. Cette résine, purifiée par plusieurs lavages à l'éther, est incolore, transparente, insoluble dans l'eau et l'éther, très soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique. M. Kayser lui a donné le nom de *rhodéorétine*, et lui attribue la formule $C^{42}H^{35}O^{20}$. La résine de jalap se colore en rouge carmin sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. L'acide azotique bouillant la convertit en *acide ipomique*.

En s'unissant aux bases, elle fixe 1 équivalent d'eau et donne un acide faible, l'*acide rhodéorétinique*, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; il est inodore et d'une saveur amère.

Une dissolution alcoolique de rhodéorétine, traitée par l'acide chlor-

hydrique, change cette résine en une substance liquide, le *rhodéorétinol*, qui a pour formule $C^{30}H^{23}O^{4}$. Dans cette réaction, il se forme en même temps du glucose.

L'acide rhodéorétinique, traité par l'acide chlorhydrique, donne aussi du rhodéorétinol.

L'éther qui a servi à la purification de la rhodéorétine retient une autre résine molle, brunâtre, acide, d'une saveur très âcre, d'une odeur de jalap.

Il existe encore dans le commerce une autre espèce de racine de jalap qui donne une résine particulière acide, soluble dans l'éther, inodore, insipide, cassante, fusible : elle a reçu le nom de *pararhodéorétine*, et a pour formule $C^{42}H^{34}O^{18}$.

RÉSINES DE LA RACINE DE RHUBARBE.

La racine de rhubarbe contient, suivant MM. Dœpping et Schlossberger, trois résines solubles dans l'alcool.

Aporétine. Cette résine est brune, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans la potasse et dans l'ammoniaque, peu soluble dans l'alcool, même à chaud.

Phaiorétine. Cette substance est d'un jaune brun, très peu soluble dans l'eau et dans l'éther, très soluble dans l'alcool.

Erythrorétine. Cette résine est d'un jaune foncé, d'une saveur faible. Elle fond au-dessous de 100°, se dissout dans l'alcool, difficilement dans l'eau et dans l'éther. Elle forme avec les alcalis des dissolutions d'un rouge pourpre très riche.

SANG-DRAGON.

Le *sang-dragon* s'extrait du *Dracæna Draco*. Cette substance est ordinairement d'un brun rouge. MM. Boudault et Glenard ont constaté, dans les produits de sa distillation, du benzoène $C^{14}H^{8}$, du cinnamène $C^{18}H^{8}$, de l'acide benzoïque, de l'acétone et une huile oxygénée qui donne de l'acide benzoïque sous l'influence de la potasse.

L'alcool dissout facilement le sang-dragon : la dissolution précipite en rouge ou en violet plusieurs sels métalliques.

GOMME-GUTTE.

La *gomme-gutte* paraît provenir du *Stalagmites cambogioides* qui croît dans l'île de Ceylan. On la trouve sous la forme de masses cylindriques, d'une saveur âcre, faible ; sa poudre est d'un jaune très éclatant ; l'eau forme avec elle une sorte d'émulsion. Elle contient 80 parties de résine jaune, 19 parties de gomme et des traces de substances étrangères (M. Braconnot).

L'alcool et les résines dissolvent la gomme-gutte en prenant une belle teinte rouge. La dissolution ammoniacale de gomme-gutte est précipitée en rouge par les sels de baryte, en jaune par les sels de zinc, en jaune rougeâtre par l'acétate de plomb et en brun jaunâtre par l'azotate d'argent.

La résine contenue dans la gomme-gutte est séparée facilement au moyen de l'éther ; elle est d'un rouge hyacinthe ; sa poussière est d'un très beau jaune. Elle jouit de propriétés acides très tranchées ; ses combinaisons avec les alcalis sont rouges et précipitables, comme les savons, par le sel marin. Cette résine devrait être représentée par la formule $C^{60}H^{35}O^{12}$ (M. Buchner). Le chlore l'attaque rapidement ; l'acide azotique la convertit en acide oxalique.

La gomme qui accompagne la résine dans la gomme-gutte paraît avoir la même composition que l'amidon (M. Büchner).

GOMME D'OLIVIER.

Pelletier a retiré du suc résineux de l'olivier sauvage une substance cristalline à laquelle il a donné le nom d'*olivile*. Ce corps présente une grande analogie avec les résines ; ses propriétés ont été examinées récemment par M. Sobrero.

Pour obtenir l'olivile, on sépare d'abord de la gomme d'olivier la résine soluble dans l'éther, puis on traite la résine par l'alcool bouillant. L'olivile cristallise par le refroidissement.

L'olivile est blanche, inodore, d'une saveur amère. Elle cristallise en petits prismes groupés en étoiles, peu solubles dans l'eau et dans l'éther. L'olivile se dissout en toutes proportions dans l'alcool bouillant et dans les alcalis ; elle fond à 120°. Sa dissolution aqueuse réduit les sels d'or et d'argent.

L'olivile cristallisée dans l'eau a pour formule $C^{28}H^{18}O^{10},2HO$. Dans le vide elle devient $C^{28}H^{18}O^{10},HO$; à 108°, elle perd 1 équivalent d'eau et devient $C^{28}H^{18}O^{10}$.

Soumise à la distillation, l'olivile donne naissance à l'*acide pyrolivilique* qui, d'après M. Sobrero, a pour formule $C^{20}H^{12}O^{4},HO$.

L'acide chromique oxyde l'olivile, et forme un composé qui a pour formule $Cr^2O^3,C^{28}H^{18}O^{13}$.

MYRRHE.

La *myrrhe* provient du *Balsamodendron Myrrha*. Elle a la forme de larmes pesantes, aromatiques, rouges, irrégulières, demi-transparentes, fragiles et brillantes dans leur cassure. Elle se compose d'une huile essentielle, le *myrrhol*, et d'une résine, la *myrrhine*.

Le myrrhol est épais, d'une couleur jaune vineux, et d'une odeur pénétrante. Il est plus léger que l'eau ; il a pour formule $C^{44}H^3O^4$.

La myrrhine fond à 94° environ. Chauffée à 168°, elle donne un liquide très acide, l'*acide myrrhique*, qui a pour formule $C^{48}H^{32}O^{8}$.

SAGAPÉNUM.

Le *sagapénum* est une résine molle, d'une odeur très désagréable, qui donne une huile essentielle à la distillation ; elle forme avec l'alcool une dissolution d'une couleur jaune clair qui, par l'évaporation, laisse déposer une résine liquide à 100°, d'une odeur alliacée et qui a pour formule $C^{40}H^{58}O^{9}$.

On extrait le sagapénum du *Ferula persica*.

Le sagapénum contient :

Résine	50,29
Gomme	32,72
Huile volatile	3,73
Mucilage	3,48
Sulfate et malate de chaux	0,85
Phosphate de chaux	0,27
Eau	4,60
Matières étrangères	3,30
Perte	0,76
	100,00

(BRANDES.)

OLIBAN, OU ENCENS.

Ce corps présente l'aspect de larmes allongées ou arrondies, d'un jaune rougeâtre. Sa saveur est âcre et aromatique. Il ne se dissout pas entièrement dans l'eau et l'alcool.

L'oliban est un mélange de plusieurs gommes-résines. La plus grande partie de l'oliban se compose d'une résine acide qui a pour formule $C^{40}H^{64}O^{6}$.

Cette résine répand en brûlant une odeur des plus agréables. Elle est accompagnée d'une quantité variable d'huile essentielle.

On a en outre trouvé dans l'oliban une résine qui a pour formule $C^{40}H^{64}O^{4}$, et qui ressemble à la colophane (M. Johnston).

OPOPONAX.

L'*opoponax* est rougeâtre à l'extérieur et d'un jaune marbré de rouge à l'intérieur, d'une saveur âcre et amère, d'une odeur aromatique très forte.

Il contient une résine verte qui, traitée par l'alcool, donne une solution brune foncée, et, par l'évaporation, une résine brune d'une odeur particulière, fusible à 100°, qui a pour formule $C^{40}H^{50}O^{14}$.

L'opoponax brut renferme :

Résine	42,0
Gomme	33,4
Amidon	4,2
Matière extractive et acide malique	4,4
Ligneux	9,8
Cire	0,3
Huile volatile et perte	5,9
	100,0

(PELLETIER.)

SCAMMONÉE.

Cette résine provient du *Convolvulus Scammonia* et du *Convolvulus hirsutus* (M. Guibourt).

On trouve dans le commerce deux variétés de scammonée : 1° la *scammonée d'Alep*, d'un gris noirâtre, à cassure terne, d'une odeur forte, et ordinairement recouverte d'une poussière grise qui se forme par le frottement des morceaux les uns contre les autres ; 2° la *scammonée de Smyrne*, qui est très dense, d'un brun terne, d'une odeur faible et désagréable.

Le composé que l'on désigne sous le nom de *scammonée de Montpellier* est fabriqué, dans le midi de la France, avec le suc du *Cynanchum monspeliacum*, auquel on ajoute différentes substances résineuses et purgatives.

La scammonée, mise en digestion avec de l'alcool à froid, donne une dissolution jaune pâle, qui, par l'évaporation, abandonne une résine jaune, opaque, dure, cassante, fusible à 142°, qui a pour formule $C^{40}H^{66}O^{20}$.

La scammonée est un purgatif violent.

Nous donnons ici les résultats obtenus dans l'analyse de trois sortes de scammonée d'Alep.

Résine	81,25	78,5	77,0
Cire	0,75	1,5	0,5
Matière extractive	4,50	3,5	3,0
Matière avec sels	»	2,0	1,0
Gomme avec sels	3,00	2,0	1,0
Amidon	»	1,5	»
Téguments d'amidon, bassorine et gluten	1,75	1,25	»
Albumine et fibrine	1,50	3,5	3,5
Alumine, oxyde de fer, carbonate de chaux et magnésie	3,75	2,75	12,5
Sable	3,50	3,50	2,0
	100,00	100,00	100,0

(M. CLAMOR-MARQUART.)

BAUMES.

Les *baumes* constituent les substances résineuses de la cinquième classe.

Il résulte d'un travail général, publié sur les baumes (1), que ces substances résineuses ne sont pas toujours caractérisées, comme on le pensait autrefois, par la présence de l'acide benzoïque, mais qu'il existe deux espèces de baumes distinctes l'une de l'autre : 1° les baumes à acide benzoïque ; 2° les baumes à acide cinnamique. Cette distinction une fois établie, on a déterminé la nature des corps qui, dans les baumes, produisent la substance résineuse, l'acide cinnamique et l'acide benzoïque.

Les baumes exposés à l'air s'épaississent peu à peu, et souvent même finissent par se solidifier complétement. Pour déterminer les modifications qu'un baume peut éprouver à l'air, il faudrait donc examiner un baume non altéré, c'est-à-dire le prendre au moment même où il s'écoule des arbres qui le produisent. Malheureusement les baumes, tels qu'on les trouve dans le commerce, sont déjà résinifiés en partie. On peut les considérer comme des mélanges d'huile essentielle, de différentes matières résineuses et d'acide cinnamique ou d'acide benzoïque. Il est probable qu'un baume non altéré serait liquide et ne contiendrait ni résine, ni acides benzoïque et cinnamique.

Parmi les baumes à acide benzoïque pur, nous citerons le benjoin. Le baume du Pérou liquide ne contient, au contraire, que de l'acide cinnamique. Il existe certains baumes qui donnent à la fois de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique.

BAUME DU PÉROU LIQUIDE.

On trouve dans le commerce deux baumes du Pérou : l'un est liquide, l'autre est solide. Ce dernier baume provient probablement de l'altération du premier et ressemble beaucoup au baume de Tolu.

Le baume du Pérou liquide contient deux substances fort intéressantes : l'une est liquide et a été nommée *cinnaméine ;* l'autre est solide, cristallisable, isomérique avec l'hydrure de cinnamyle : on lui a donné le nom de *métacinnaméine* (Fremy).

Pour obtenir la cinnaméine pure, on peut avoir recours à deux méthodes. 1° On ajoute dans du baume du Pérou liquide une dissolution concentrée de potasse et l'on agite rapidement : il se forme un magma brun, qui est un mélange de résinate et de cinnamate de potasse inso-

(1) Fremy, *Recherches générales sur les baumes.*

luble dans la cinnaméine, qui se trouve ainsi isolée et que l'on décante immédiatement : 2° On dissout le baume du Pérou dans de l'alcool à 36° ; on ajoute dans la liqueur une dissolution alcoolique de potasse ; le cinnamate de potasse reste en dissolution dans l'alcool, tandis que le résinate de potasse se précipite. La liqueur alcoolique, traitée par l'eau, laisse précipiter la cinnaméine.

La cinnaméine est liquide, légèrement colorée en jaune ; son odeur est faible et agréable ; elle est à peine soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Elle tache le papier comme les huiles grasses. La distillation la décompose en partie. Elle a pour formule $C^{54}H^{26}O^{8}$.

La cinnaméine, soumise à l'influence de la potasse, éprouve une sorte de saponification, se change en cinnamate de potasse et produit en outre un corps neutre que l'on a nommé *péruvine* (Fremy):

$$\underbrace{C^{54}H^{26}O^{8}}_{\text{Cinnaméine.}} = \underbrace{(C^{18}H^{7}O^{3})^{2}}_{\text{Acide cinnamique.}} + \underbrace{C^{18}H^{12}O^{2}}_{\text{Péruvine.}}$$

Si l'on fait chauffer la cinnaméine avec de l'hydrate de potasse, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient encore du cinnamate de potasse ; mais il ne se forme alors que des quantités très faibles de péruvine.

La réaction de la potasse sur la cinnaméine est représentée par la formule suivante : $C^{54}H^{26}O^{8} + 3KO + HO = 3(KO,C^{18}H^{7}O^{3}) + H^{6}$.

L'acide sulfurique agit sur la cinnaméine, et la transforme, même à froid, en une substance résineuse qui a pour formule $C^{54}H^{30}O^{12}$. On voit que la transformation de la cinnaméine, en résine, sous l'influence de l'acide sulfurique, est due à un phénomène d'hydratation : la production d'une résine par l'hydratation de la cinnaméine pourrait expliquer la formation des résines dans les baumes.

L'acide azotique agit sur la cinnaméine, produit une résine jaune et une quantité très notable d'essence d'amande amère. La cinnaméine, placée dans une cloche remplie d'oxygène, absorbe lentement ce gaz et se transforme en acide cinnamique.

La *péruvine* est, comme nous l'avons dit, la substance qui se forme dans l'action de la potasse à froid sur la cinnaméine. Elle a pour formule $C^{18}H^{12}O^{2}$: elle contient 4 équivalents d'hydrogène de plus que l'hydrure de cinnamyle $C^{18}H^{8}O^{2}$.

La péruvine est liquide, plus légère que l'eau, très volatile, peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther : son odeur est agréable et aromatique. L'acide azotique la transforme en partie en hydrure de benzoïle ; la potasse, même en fusion, n'agit pas sur la péruvine.

La *métacinnaméine* est une substance cristalline que l'on trouve dans

quelques échantillons de baume du Pérou, mais qui n'existe pas dans tous. Pour l'obtenir, il suffit d'exposer pendant plusieurs jours la cinnaméine à une température de plusieurs degrés au-dessous de zéro ; elle se dépose alors en cristaux parfaitement blancs. La métacinnaméine est isomérique avec l'hydrure de cinnamyle ; sa formule est donc $C^{18}H^{8}O^{2}$: elle est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther ; la potasse la transforme facilement en cinnamate de potasse. Soumise à l'influence du chlore gazeux, la métacinnaméine produit du chlorure de cinnamyle.

Ce que nous venons de dire sur les propriétés de la cinnaméine et de la métacinnaméine prouve clairement que l'acide cinnamique qui existe dans le baume du Pérou provient de l'oxydation des deux corps dont nous avons donné les propriétés : quant à la partie résineuse, on peut admettre qu'elle provient de l'hydratation de la cinnaméine.

Le baume du Pérou est maintenant employé dans les laboratoires pour préparer l'acide cinnamique.

BAUME DE TOLU.

Le *baume de Tolu* s'extrait par incision de l'écorce du *Toluifera Balsamum* qui croît dans l'Amérique méridionale, près de Carthagène et de Tolu. Il est jaune ; son odeur est balsamique et agréable ; il est tantôt visqueux comme la térébenthine, et tantôt dur comme le benjoin. Il contient une substance résineuse qui paraît être un mélange de plusieurs résines de consistances différentes. L'acide libre du baume de Tolu n'est que de l'acide cinnamique pur : en effet, le baume de Tolu, traité un grand nombre de fois par une solution bouillante de carbonate de soude, ne donne que de l'acide cinnamique.

La partie résineuse du baume de Tolu est formée de deux résines distinctes ; l'une est très soluble dans l'alcool froid, tandis que l'autre y est peu soluble.

La résine α $C^{12}H^{38}O^{6}$ s'obtient en épuisant le baume par l'alcool froid et évaporant ; elle est brune, cassante, d'une saveur brûlante. Elle est soluble dans l'éther et dans les alcalis.

La résine β $C^{36}H^{20}O^{10}$ est insoluble dans l'alcool, très cassante ; d'une couleur jaune brunâtre ; elle se dissout dans la potasse caustique.

La résine α, dissoute dans la potasse et abandonnée à l'air, se change en résine β.

Les résines du baume de Tolu, traitées par l'acide azotique, forment à la distillation de l'essence d'amande amère. 4 kilogrammes de baume de Tolu visqueux, distillés avec de l'eau, donnent 8 grammes environ d'une essence complexe qui paraît être un mélange de cinnaméine et d'un carbure d'hydrogène nommé *tolène* (Deville). Ce carbure d'hydro-

gène, dont la composition a été fixée par M. E. Kopp, a pour formule $C^{10}H^8$. Il bout vers 160°. Sa densité à 10° est 0,858. Sa saveur est piquante, légèrement poivrée ; son odeur rappelle un peu celle de l'élémi.

M. Deville a examiné la nature des corps pyrogénés qui se produisent dans la distillation de la résine du baume de Tolu : il a reconnu parmi ces produits la présence de l'acide benzoïque, de l'acide cinnamique, d'un liquide très remarquable qui serait identique avec l'éther benzoïque, et d'un carbure d'hydrogène qu'il a nommé *benzoène*, et dont il a fait connaître avec détail toutes les propriétés.

BENZOÈNE OU ANISÈNE. $C^{14}H^8$.

C^{14}	1050,00	91,30
H^8	100,00	8,70
	1150,00	100,00

Le benzoène est incolore, très fluide, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther. Son odeur se rapproche beaucoup de celle du benzène. Sa densité à 10° est 0,87 ; il bout à 108°. M. Deville a pu préparer au moyen du benzoène les composés suivants :

Acide sulfobenzoénique	$C^{14}H^8,(SO^3),2HO$.
Sulfobenzoénate de baryte	$BaO,C^{14}H^7S^2O^5$.
Benzoène nitrique	$C^{14}H^7AzO^4$.
Benzoène binitrique	$C^{14}H^6(AzO^4)^2$.
Benzoène chloré	$C^{14}H^7Cl$.
Chlorhydrate de benzoène trichloré	$C^{14}H^5Cl^3,HCl$.
Bichlorhydrate de benzoène trichloré	$C^{14}H^5Cl^3,(HCl)^2$.
Trichlorhydrate de benzoène quintichloré	$C^{14}H^3Cl^5,(HCl)^3$.
Benzoène sexchloré	$C^{14}H^2Cl^6$.

MM. Glénard et Boudault ont constaté la présence du benzoène dans les produits de la distillation du sang-dragon ; ils avaient donné à ce carbure d'hydrogène le nom de *dracyle*. En le traitant par un grand excès d'acide azotique, ils ont obtenu un acide blanc, cristallin, qu'ils ont nommé *acide nitrodracylique*, qui a pour formule $C^{16}H^6(AzO^4)O^4$.

Lorsqu'on soumet alternativement le benzoène nitrique $C^{14}H^8AzO^4$ à l'action de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique, il se dépose du soufre et l'on obtient une base organique, la *toluidine* $C^{14}H^9Az$:

$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Benzoène nitrique.}} + 6HS = 4HO + \underbrace{C^{14}H^9Az}_{\text{Toluidine.}} + 6S.$$

(M. Muspratt et Hoffmann.)

La toluidine cristallise en larges lamelles solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther ; elle fond à 40° et bout à 198°. Elle verdit le sirop de violette et bleuit le papier rouge de tournesol ; elle se colore en rouge par l'action de l'acide azotique. Cette base forme avec les différents acides des sels cristallisables.

La *nitrotoluidine* $C^{18}H^{8}(AzO^{4})Az$ s'obtient en traitant le benzoène binitrique par le sulfhydrate d'ammoniaque (M. Cahours).

L'action de l'éther iodhydrique sur la toluidine donne une base nouvelle, l'*éthyltoluidine* $C^{18}H^{13}Az = Az,H,C^{4}H^{5},C^{14}H^{7}$. En chauffant cette base avec l'éther iodhydrique, on produit la *diéthyltoluidine* $C^{22}H^{17}Az = Az, C^{4}H^{5},C^{4}H^{5},C^{14}H^{7}$, qui, sous l'influence de l'éther iodhydrique, se convertit en *iodure de triéthyltoluénylammonium*. Ce sel, décomposé par l'oxyde d'argent humide, fournit l'*oxyde de triéthyltoluénylammonium hydraté* $C^{26}H^{23}AzO^{2} = Az,C^{4}H^{5},C^{4}H^{5},C^{4}H^{5},C^{14}H^{7},O,HO$ (MM. Morley et Abel).

LIQUIDAMBAR.

On connaît dans le commerce deux espèces de liquidambar, le *liquidambar liquide* et le *liquidambar visqueux*. Le baume liquide présente au point de vue chimique la plus grande analogie avec le baume liquide du Pérou ; il contient probablement de la cinnaméine. Le liquidambar visqueux paraît identique avec le baume de Tolu.

STYRAX LIQUIDE.

Le styrax liquide a été examiné par M. Simon : en distillant cette résine avec de l'eau, il a obtenu une huile qu'il a nommée *styrol*, qui est isomérique avec le benzoène. Le résidu de la distillation, repris par de l'alcool bouillant, abandonne par le refroidissement une résine cristalline nommée *styracine*, et qui a pour formule $C^{60}H^{28}O^{6}$ (M. Bonastre).

Par l'action d'une solution concentrée et bouillante d'hydrate de potasse, ce corps se transforme en acide cinnamique et en un nouveau composé appelé *styrone* $C^{42}H^{23}O^{5}$. Le styrone cristallise en aiguilles déliées, oblongues, satinées, d'une odeur agréable de jacinthe, fusibles à 33° ; assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Si on laisse refroidir une solution chaude et saturée de styrone, elle se trouble, devient laiteuse, et au bout de quelques heures elle commence à s'éclaircir en abandonnant des aiguilles fines de styrone. Par l'action de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, le styrone et la styracine donnent de l'essence d'amande amère. Le chlore gazeux et sec transforme la styracine en *chlorostyracine* $C^{60}H^{21}Cl^{9}O^{6}$.

La chlorostyracine est jaune, molle, poisseuse, d'une saveur brûlante, d'une odeur faible, incristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Traitée par la potasse à l'alcool, elle donne de l'acide chlorocinnamique, un corps chloré oléagineux et du chlorure de potassium.

Si l'on compare la composition de l'acide cinnamique, de la styracine et du styrone, on voit que la styracine représente de l'acide cinnamique, plus du styrone, moins 2 équivalents d'eau :

$$C^{60}H^{28}O^{6} = C^{18}H^{7}O^{3} + C^{42}H^{23}O^{5} - 2HO.$$

La styracine se change en hydrure de benzoïle sous l'influence de l'acide azotique ou d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.

Distillée avec de la chaux, la styracine donne une huile semblable à la benzine : chauffée avec de l'hydrate de soude, elle produit une huile volatile plus lourde que l'eau et bouillant à 220°.

BENJOIN.

Ce baume contient plusieurs résines différentes, de l'acide benzoïque et une huile essentielle d'une odeur agréable, analogue à l'hydrure de benzoïle et formant par son oxydation de l'acide benzoïque.

On peut admettre que le benjoin, au moment où il vient d'être sécrété, contenait deux substances liquides différentes : l'une qui a produit la partie résineuse du baume, et l'autre qui, en s'oxydant, s'est transformée en acide benzoïque.

Le benjoin, soumis à la distillation, donne naissance à plusieurs huiles parmi lesquelles on trouve de l'éther benzoïque (M. Cahours). Il est probable que cet éther benzoïque ne s'est pas formé par la distillation, mais qu'il provient du sucre du végétal qui, en fermentant en présence de l'acide benzoïque, a produit l'éther benzoïque.

On retrouve encore, parmi les produits de la distillation du benjoin, de l'acide phénique.

L'action de l'acide azotique sur le benjoin donne des dérivés appartenant à la série benzoïque et à la série phénique. L'acide sulfurique produit un acide double et deux résines.

Le benjoin sert à préparer l'acide benzoïque. Il entre dans la composition du baume du Commandeur. Dissous dans l'alcool, il forme le *lait virginal*.

RÉSINE DE XANTHORRHEA HASTILIS.

Cette résine a été examinée par M. Stenhouse. Elle est d'une couleur jaune rouge, d'une odeur agréable, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sa dissolution dans l'hydrate de potasse, traitée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique. L'acide azotique la convertit en acide carbazotique. Par la distillation, cette résine donne une huile volatile neutre et légère qui possède toutes les propriétés du cinnamène et une huile pesante et acide qui a les mêmes propriétés que l'acide phénique.

MYROXOCARPINE. $C^{48}H^{35}O^{6}$.

Cette substance, extraite par M. Stenhouse du baume qu'exsude une espèce de *Myrospermum* des environs de San-Sonate, présente l'aspect de prismes incolores, qui sont fusibles à 115°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Le chlore attaque à chaud la myroxocarpine et la convertit en une matière amorphe. L'acide azotique bouillant la transforme en acide oxalique et en un corps incristallisable.

Nous ferons suivre l'étude des principales résines d'un tableau contenant quelques caractères de plusieurs résines encore imparfaitement connues :

CARACTÈRES PRINCIPAUX.	NOMS DES RÉSINES.	ORIGINE.
Résine antiar. $C^{32}H^{24}O^{2}$. (M. Mulder.) . . .	Cette résine est blanche, fusible à 60°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. Elle n'est pas vénéneuse.	On l'extrait du suc vénéneux de l'*Antiar* avec lequel les indigènes de Java empoisonnent leurs flèches. (Pelletier et Caventou.)
Résine bdellium. $C^{45}H^{30}O^{4}$. (M. Johnston.). .	Il existe deux espèces de bdellium : le bdellium d'Afrique, qui se présente en larmes arrondies et rougeâtres, d'une odeur faible, d'une saveur amère (Pelletier) ; le bdellium de l'Inde, qui est en larmes noires, d'une odeur forte, d'une saveur amère.	Cette résine provient du *Balsamodendron africanum*. Le bdellium de l'Inde exsude de l'*Amyris commiphora*.
Résine de bouleau (bétuline).	La bétuline est cristallisable, fusible à 200° et volatile ; ses vapeurs ont l'odeur de l'écorce de bouleau échauffée.	La bétuline se retire de l'écorce de bouleau. (M. Lowitz.)
Résine de céradie. $C^{20}H^{14}O^{2}$	Cette résine est jaunâtre ; son odeur rappelle celle de l'encens ; sa densité est égale à 1,197.	Le *Ceradia furcata*, d'où s'écoule cette résine, se rencontre sur les côtes d'Afrique en face l'île d'Ichaboé. (M. Thomson.)
Résine de gommart	La résine de gommart est blanche, peu fusible, d'une texture cristalline ; son odeur rappelle à la fois celle de l'essence d'élémi et celle de l'essence de térébenthine. Elle donne 4,7 pour 100 d'huile essentielle à la distillation.	La résine de gommart se recueille sur le gommart des Antilles (*Bursera gummifera*). (M. Deville.)
Résine ladanum. $C^{40}H^{30}O^{6}$. (M. Johnston.). .	Cette résine est noire, molle ; son odeur ressemble à celle de l'ambre gris.	Le ladanum exsude des feuilles et des rameaux du *Cistus creticus*. (Pelletier.)

VERNIS.

Les substances résineuses dont nous venons d'indiquer les principales propriétés sont ordinairement employées à la confection des vernis.

Un vernis peut être considéré comme une dissolution d'une ou de plusieurs matières résineuses dans un liquide volatil ou pouvant se dessécher à l'air.

La qualité d'un vernis dépend en général de la dureté de la résine qu'on a dissoute. Nous donnons la liste des principaux corps qui entrent dans la composition des vernis :

Liquides dissolvants.	Corps solides.	Colorants.
Huile d'œillette.	Copal.	Gomme-gutte.
Huile de lin.	Succin.	Sang-dragon.
Essence de térébenthine.	Mastic.	Aloès.
Essence de romarin.	Sandaraque.	Safran.
Alcool.	Laque.	
Éther.	Élémi.	
Esprit de bois.	Benjoin.	
Acétone.	Colophane.	
	Arcanson.	
	Animé.	
	Caoutchouc.	

Plusieurs résines peuvent entrer immédiatement dans la composition des vernis; mais d'autres, telles que la laque et le copal, demandent une préparation préalable qui détermine leur solubilité dans l'alcool et l'éther.

Des observations fort importantes, que l'on doit à MM. Soehnée, démontrent que l'on rend la résine laque soluble dans l'alcool en la laissant s'oxyder à l'air.

Les bons vernis doivent présenter les caractères suivants :

1° Après la dessiccation, ils doivent rester brillants, sans présenter un aspect gras ou terne.

2° Ils doivent adhérer intimement à la surface des corps, et par conséquent ne pas s'écailler, même au bout d'un temps assez long.

3° Leur dessiccation doit être aussi rapide que possible, sans que leur dureté soit diminuée.

On donne le nom de *vernis gras* aux vernis qui contiennent une certaine quantité d'huile grasse siccative. On emploie en général, dans les vernis gras de bonne qualité, le copal ou le succin.

Les vernis à l'alcool peuvent supporter le poli, mais présentent en général moins de solidité que les vernis à l'essence : l'alcool, en effet,

s'évapore plus rapidement que l'essence et laisse comme résidu la substance résineuse pure ; tandis que l'essence de térébenthine, s'oxydant au contact de l'air, forme une couche résineuse qui donne de la fixité aux résines. L'essence de térébenthine appliquée sur un objet pourrait produire à elle seule une sorte de vernis. On corrige souvent la sécheresse des vernis à l'alcool en y ajoutant une certaine quantité de substances huileuses ou bien des résines molles.

COMPOSITION DE QUELQUES VERNIS.

Vernis siccatif pour meubles.

Copal tendre	90	grammes.
Sandaraque	100	
Mastic	90	
Térébenthine	75	
Verre pilé	100	
Alcool	1000	

Vernis pour violons.

Sandaraque	120	grammes.
Laque en grains	60	
Mastic	30	
Benjoin	30	
Verre pilé	120	
Térébenthine	60	
Alcool	1000	

Vernis à poncer pour meubles.

Sandaraque	250	grammes.
Mastic	26	
Sarcocolle	25	
Térébenthine de Venise	30	
Benjoin	8	
Alcool	500	

Vernis pour donner au laiton la couleur de l'or.

Laque en grain	180	grammes.
Succin fondu	60	
Gomme-gutte	6	
Extrait de santal rouge	1	
Sang-dragon	35	
Safran	2	
Verre en poudre	120	
Alcool	1000	

Vernis pour les peintres.

Sandaraque	120	grammes.
Mastic	30	
Térébenthine de Venise	6	
Huile de lin cuite	750	
Essence de térébenthine	90	

Vernis changeant pour métaux.

Laque en grains	120	grammes.
Sandaraque	120	
Sang-dragon	15	
Curcuma	2	
Gomme-gutte	2	
Verre pilé	150	
Térébenthine	60	
Essence de térébenthine	980	

Vernis à l'essence pour tableaux.

Mastic	360	grammes.
Térébenthine	45	
Camphre	15	
Verre pilé	150	
Essence de térébenthine	1100	

Vernis de succin pour le bois doré.

Colophane	15	grammes.
Succin	60	
Élémi	30	
Essence de térébenthine	375	

Vernis pour fer.

Colophane	120	grammes.
Sandaraque	180	
Gomme-laque	60	
Essence de térébenthine	120	
Alcool	180	

Vernis à graver sur cuivre.

Cire jaune	46	grammes.
Mastic	30	
Asphalte	15	

Vernis pour graver sur verre.

Mastic	15	grammes.
Térébenthine	7	
Huile d'aspic	4	

CAOUTCHOUC. C^8H^7.

C^8	600,00		87,27
H^7	87,50		12,73
	687,50		100,00

Historique.

Cette substance, décrite en 1751 par la Condamine, a été étudiée principalement par MM. Faraday et Payen.

MM. Gregory, Bouchardat et Himly ont examiné les produits de la distillation du caoutchouc.

Propriétés.

A 25°, le caoutchouc pur est incolore, transparent, inodore, insipide, mou, flexible, extrêmement élastique et plus léger que l'eau : sa densité est égale à 0,925. Il ne conduit pas l'électricité. Ses surfaces, récemment coupées, se soudent immédiatement entre elles.

En examinant au microscope une mince lame de caoutchouc, on reconnaît qu'elle est remplie de pores irrégulièrement arrondis, communiquant parfois entre eux, et qui se dilatent sous l'influence des liquides. Ainsi, un morceau de caoutchouc immergé pendant un mois dans l'eau en absorbe environ 26 pour 100.

Le caoutchouc est insoluble dans l'eau et l'alcool. A froid, le sulfure de carbone, l'éther, la benzine, l'huile de pétrole, le pénètrent rapidement, le gonflent et le dissolvent en partie.

L'action de ces dissolvants sur le caoutchouc prouve évidemment que ce corps n'est pas un principe unique. On a pu retirer en effet du caoutchouc du commerce, outre de petites quantités d'essence, de substance grasse, d'albumine végétale et de matière colorante :

1° Une partie facilement soluble, ductile et présentant une forte adhésion avec les corps sur lesquels on l'applique ;

2° Une autre partie élastique, tenace et peu soluble.

Si l'on fait réagir à l'ébullition les dissolvants que nous venons de citer sur le caoutchouc, ce corps paraît se dissoudre ; mais ce que l'on considère généralement comme une dissolution, n'est qu'un mélange formé par l'interposition de la partie qui s'est dissoute dans les pores de la partie insoluble, qui s'est gonflée considérablement et est alors devenue facile à désagréger. C'est en employant une quantité suffisante de dissolvant, renouvelée sans agitation afin de ne pas désagréger la partie gonflée, que l'on est parvenu à séparer les deux principes constituants du caoutchouc.

Les proportions dans lesquelles on trouve ces deux principes varient avec la qualité du caoutchouc et la nature du dissolvant employé : l'éther anhydre extrait du caoutchouc de couleur ambrée 66 pour 100 de substance soluble blanche ; l'essence de térébenthine sépare de la variété commune du caoutchouc 49 pour 100 de matière soluble de couleur jaune.

Le meilleur dissolvant du caoutchouc est un mélange de 6 à 8 parties d'alcool absolu et de 100 parties de sulfure de carbone. (M. Payen.)

Le caoutchouc est altéré par les acides sulfurique et azotique concentrés ; mais il résiste à l'action du chlore et de la potasse. Lorsqu'on le refroidit à 0°, il se durcit fortement et ne reprend sa souplesse primitive que sous l'influence de la chaleur. Si on le chauffe graduellement, il perd sa consistance à 120°, devient visqueux à 155°, et fond à 200° en donnant naissance à une substance huileuse : il paraît, dans ce cas, éprouver une modification isomérique. Mis en contact avec un corps en ignition, il prend feu et brûle avec une flamme fuligineuse.

Quand on soumet le caoutchouc à la distillation, il se transforme en différents carbures d'hydrogène : le plus volatil de ces hydrogènes carburés, le *caoutchène*, entre en ébullition à 14°,5 ; il cristallise à — 15° en aiguilles brillantes qui fondent à — 10°. Le caoutchène est isomérique avec le gaz oléfiant. La partie la moins volatile des produits de la distillation du caoutchouc contient un autre carbure d'hydrogène également isomérique avec le gaz oléfiant, et qui a été nommé *hévéène*. Ce carbure bout à 351° et ne se solidifie pas par le froid (M. Bouchardat).

Les produits intermédiaires, dont le point d'ébullition varie entre 33° et 315°, paraissent avoir la composition de l'essence de térébenthine. On a pu en retirer un carbure d'hydrogène bouillant à 171°, et qui a reçu le nom de *caoutchine*. La caoutchine se combine facilement avec les acides chlorhydrique et bromhydrique. Le chlorhydrate de caoutchine est représenté par la même formule que le camphre artificiel solide de térébenthine (M. Himly).

Ces carbures d'hydrogène sont éminemment propres à la dissolution du caoutchouc.

État naturel. — Extraction.

Le caoutchouc existe dans le suc laiteux de l'*Hevea guianensis*, du *Ficus elastica*, du *Jatropha elastica*, de l'ortie, des euphorbes, des asclépias, du pavot et de la laitue.

Au Brésil, à la Guyane et à Java, pour se procurer le caoutchouc, on pratique au tronc des arbres des incisions transversales par lesquelles s'écoule un suc laiteux qui tient en suspension 31 pour 100 de caoutchouc. Ce suc est appliqué sur de petites bouteilles d'argile, servant de moules et qui ont la forme de poires. On fait ordinairement sécher ces

moules à un feu de branchages dont la fumée les colore, puis on les brise; le caoutchouc qui reste conserve la forme de poires. On l'expédie en cet état ou bien après l'avoir tatoué de divers dessins.

En Europe, on rencontre souvent aussi le caoutchouc sous la forme de plaques épaisses. Depuis quelque temps on envoie dans nos contrées le suc naturel : en soumettant ce suc à l'ébullition, l'albumine qu'il contient se coagule et entraîne le caoutchouc.

Pour obtenir le caoutchouc pur, il faut étendre le suc naturel qui le renferme de 4 fois son poids d'eau, et abandonner le tout au repos pendant vingt-quatre heures. Le caoutchouc se sépare et vient nager à la surface de la liqueur sous la forme de crème. On l'enlève et après l'avoir mis en suspension dans de nouvelle eau, on le laisse se rassembler encore à la surface. En répétant cette opération jusqu'à ce que l'eau de lavage soit parfaitement limpide, on purifie à peu près complétement le caoutchouc. Il suffit alors, pour absorber l'eau dont il est imprégné, de l'étaler sur une plaque de porcelaine dégourdie, et de le comprimer ensuite à l'aide d'une presse (M. Faraday).

Usages.

Les usages du caoutchouc sont nombreux, et chaque jour une application nouvelle de cette substance à l'industrie donne au caoutchouc une importance plus considérable :

En 1852, on a consommé en France	362 700 kil.	de caoutchouc	valant	1 088 000 fr.
En 1853 —	400 000	—		2 500 000 fr.

(M. Payen.)

Le caoutchouc sert à effacer les traces de crayon sur le papier ; il entre dans la composition de la *glu-marine*, mélange remarquable par la forte adhésion qu'il détermine entre les pièces de bois contre lesquelles on l'applique.

La glu-marine est une dissolution de caoutchouc dans l'huile essentielle de goudron, à laquelle on ajoute de la gomme laque. On l'emploie à une température de 120° environ, pour la construction de mâts d'assemblage, pour réparer les cassures faites à la mer dans la mâture, les vergues, etc.

Le caoutchouc sert à préparer les tubes si fréquemment employés dans les laboratoires de chimie. On en fabrique certains instruments de chirurgie qui exigent de la souplesse et de la flexibilité ; mais son principal usage consiste dans la préparation des draps imperméables, des chaussures, des bretelles et des autres objets d'habillement qui demandent de l'élasticité.

Les dissolvants dont on fait usage dans les arts pour dissoudre le caoutchouc sont : l'éther, le sulfure de carbone, l'huile de goudron de

houille, divers carbures d'hydrogène, et particulièrement ceux qui proviennent de la distillation même du caoutchouc; le liquide employé généralement est l'essence de térébenthine bien rectifiée.

Caoutchouc volcanisé. — On se sert beaucoup dans les arts du caoutchouc sulfuré, que l'on désigne généralement sous le nom de *caoutchouc volcanisé.*

Le caoutchouc acquiert par cette sulfuration des propriétés qui le rendent précieux pour l'industrie. Ainsi, tandis que le caoutchouc ordinaire durcit à mesure que la température s'abaisse au-dessus de 0°, ou se ramollit par l'action d'une chaleur de 30°, le caoutchouc volcanisé reste parfaitement flexible malgré le froid, et n'acquiert pas même à 50° cette mollesse qui oblige à restreindre les usages du caoutchouc pur. De plus, il ne présente aucune adhérence avec les corps sur lesquels on l'applique.

Il résulte d'expériences nombreuses, exécutées dans le but de connaître les conditions indispensables à la volcanisation du caoutchouc et la nature des produits de cette opération :

1° Que le caoutchouc plongé dans le soufre maintenu à 115° absorbe par capillarité 15 centièmes de son poids de soufre, sans que ses propriétés se modifient ;

2° Que la sulfuration exige pour s'effectuer une température de 150° environ, soutenue seulement pendant quelques minutes, car l'action de la chaleur, en se prolongeant, détermine l'absorption d'une plus grande quantité de soufre, qui rend le caoutchouc dur et fragile ;

3° Que pendant la réaction du soufre sur le caoutchouc, il se dégage constamment de l'hydrogène sulfuré sans que la composition du caoutchouc paraisse changer ;

4° Que le caoutchouc sulfuré convenablement retient seulement 1 à 2 centièmes de son poids de soufre en combinaison. Le reste de ce qui est absorbé, c'est-à-dire 15 ou 20 centièmes, se trouvant interposé dans les pores et pouvant être extrait, soit à l'aide de dissolvants tels que l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, etc., soit par une action mécanique comme le frottement, les extensions et contractions alternatives.

C'est à la présence de ce soufre interposé qu'on doit attribuer les altérations que subit le caoutchouc volcanisé lorsqu'on le chauffe au-dessus de 120°, ou bien lorsqu'on le laisse longtemps en contact avec certains métaux, tels que l'argent, le plomb, l'or, etc. Sous l'influence de la chaleur, le soufre, existant à l'état libre, se combine avec le caoutchouc et le rend cassant ; les métaux, de leur côté, se sulfurent et diminuent ainsi les proportions de soufre qui entrent dans la composition d'un caoutchouc volcanisé de bonne qualité.

Du reste, la combinaison du soufre interposé et du caoutchouc s'effectue

lentement à la température ordinaire ; aussi le caoutchouc volcanisé répand-il toujours une odeur d'hydrogène sulfuré, et acquiert à la longue une rigidité et une fragilité assez grandes. (M. PAYEN.)

Nous examinerons maintenant les diverses méthodes par lesquelles on sulfure le caoutchouc.

Un des procédés les plus simples consiste à plonger le caoutchouc en lame dans du soufre chauffé à 112°, jusqu'à ce que 1/15 environ du soufre ait été absorbé, puis à élever et à maintenir pendant quelque temps à 150° la température du caoutchouc.

On peut aussi porter à 150° un mélange de fleurs de soufre et de caoutchouc, et maintenir cette température jusqu'à ce que la sulfuration soit complète.

Lorsqu'on immerge le caoutchouc dans un mélange formé de 100 parties de sulfure de carbone et de 2,5 parties de protochlorure de soufre, le liquide pénètre dans les pores du caoutchouc, le gonfle, y dépose du soufre provenant de la décomposition du chlorure, qui opère alors la volcanisation. En retirant ensuite le caoutchouc du mélange sulfureux et en le plongeant dans l'eau pour décomposer le chlorure qui reste à la surface, on empêche une sulfuration trop forte des parties externes, qui deviendraient cassantes sans cette précaution.

Le polysulfure de calcium s'emploie également à différents états pour opérer la sulfuration du caoutchouc :

1° On se sert d'une dissolution de polysulfure de calcium marquant 25° à l'aréomètre Baumé, et que l'on maintient en vase clos à la température de 140°, après y avoir plongé les objets de caoutchouc déjà confectionnés. Au bout de trois heures d'immersion, le caoutchouc est retiré, lavé avec une eau alcaline d'une densité égale à 6°, puis avec de l'eau pure. En opérant ainsi, on arrive toujours à une sulfuration convenable.

2° Le caoutchouc, réduit en lames rugueuses, est saupoudré avec un mélange formé de 4 parties de fleurs de soufre et de 50 parties de chaux éteinte. On le fait ensuite passer entre des cylindres écraseurs qui l'incorporent intimement avec les matières pulvérulentes, puis on le travaille par les procédés usuels. Lorsque les objets tels que les tubes, les lames, les étoffes, etc., sont confectionnés, il suffit, pour en effectuer la sulfuration, de les tenir plongés pendant une heure dans la vapeur d'eau. La superficie, perdant du sulfure de calcium par l'espèce de lavage qu'elle subit, ne se trouve pas plus sulfurée que cela n'est nécessaire, et présente alors une souplesse que l'on conserve difficilement par les divers modes de sulfuration que nous avons décrits précédemment.

TRAITEMENT INDUSTRIEL DU CAOUTCHOUC.

Nous donnons ici le résumé des principales transformations que

subit le caoutchouc brut pour être converti en feuilles, en lames, et en étoffes.

Les détails de ce traitement nous ont été fournis par l'excellent précis de chimie industrielle publié dernièrement par M. Payen.

Les lames et les bouteilles de caoutchouc, suffisamment amollies par une immersion dans de l'eau à 40°, sont réduites en fragments que l'on convertit, à l'aide de la chaleur et d'une pression suffisante, en *pains* ou *blocs*.

Ces blocs ainsi obtenus servent à préparer tous les objets de caoutchouc.

Feuilles de caoutchouc. — Pour obtenir des feuilles de caoutchouc, on peut soumettre un bloc à l'action d'un couteau mécanique, ou bien le faire passer entre les cylindres échauffés d'un laminoir : le premier procédé donne des lames épaisses; le second procédé les feuilles minces de caoutchouc.

Les feuilles minces de caoutchouc sont éminemment propres à la confection des pâtes et des dissolutions de caoutchouc. Il ne faut, en effet, que les réduire en fragments et les broyer sous des cylindres, après les avoir plongées pendant vingt-quatre heures dans deux ou trois fois leur poids d'essence de térébenthine, pour les convertir soit en une pâte convenable pour souder le caoutchouc, soit en une solution qui sert à préparer les tissus imperméables.

Tissus imperméables. — Le caoutchouc s'applique sur les tissus par deux méthodes différentes :

La première méthode consiste à étendre successivement sur l'étoffe des couches de caoutchouc pâteux, en ayant soin de n'appliquer chacune d'elles que quand celle qui précède est complétement sèche.

La seconde méthode consiste à placer une feuille peu épaisse de caoutchouc entre deux tissus, et à soumettre le tout à l'action d'un laminoir. Cette dernière méthode présente, sur la première, l'avantage de fournir des tissus imperméables qui n'ont pas l'odeur désagréable que les dissolvants employés dans la préparation des pâtes de caoutchouc, communiquent aux objets caoutchoutés.

Feuilles de caoutchouc portant l'empreinte d'étoffes. — Cette fabrication toute nouvelle est fort simple. Le caoutchouc, réduit en pâte, mêlé de soufre et coloré, est engagé dans un laminoir d'où il sort en feuilles minces qui s'enroulent dans un tube de tôle. On interpose entre chaque tour de la feuille de caoutchouc un tissu damassé ou rayé, selon le dessin que l'on veut obtenir. Les cylindres de tôle, maintenus par une enveloppe de toile lacée, sont fortement serrés et chauffés à 135°. Le caoutchouc se gonfle, se volcanise et garde ensuite par le refroidissement l'empreinte du tissu interposé, ce qui lui donne l'aspect d'une étoffe.

Caoutchouc durci. — On peut, en mélangeant le caoutchouc avec du

brai sec, du soufre et de la magnésie, lui communiquer une dureté qui permet de le tailler en forme de peigne, de baleines, etc. Les divers objets que l'on fabrique ainsi n'ont peut-être pas la flexibilité de la corne et des fanons de baleine, mais leur homogénéité parfaite les rend moins cassants : ils présentent l'inconvénient grave de développer une odeur très désagréable quand on les frotte.

Fils de caoutchouc. — Lorsqu'on veut obtenir des fils de caoutchouc, on découpe à l'emporte-pièce une lame de 1 à 2 centimètres d'épaisseur en disques de 8 centimètres de diamètre ; puis, à l'aide d'un couteau mécanique, on transforme ces disques en spirales ou rubans, que l'on volcanise à froid par immersion. Les spirales volcanisées sont ensuite présentées à une machine qui, à l'aide de cinq ou six paires de ciseaux, les divise en autant de fils.

La fabrication des fils cylindriques de caoutchouc est très simple. Le caoutchouc pâteux est introduit dans un appareil assez semblable à une presse à vermicelle, où, par une forte pression, on le force à sortir en fils déliés, qui se rendent séparément d'abord sur une toile sans fin saupoudrée de talc pour éviter l'adhérence, et ensuite dans des vases cylindriques animés d'un mouvement de rotation qui détermine les fils à s'enrouler en hélice.

Le long parcours qu'est obligé de faire chaque fil sur la toile favorise l'évaporation des dissolvants dont il est imprégné, de sorte qu'il arrive complétement desséché dans le récipient cylindrique destiné à le recevoir.

50 kilogrammes de caoutchouc pâteux peuvent fournir par ce traitement 120 000 mètres de fil cylindrique.

Pour augmenter la finesse de ces fils, on doit les enrouler sur un dévidoir, en les amenant, par une traction convenable, à occuper six fois leur longueur première, et les chauffer ensuite à la température de 150° ; le refroidissement ne les contracte plus.

GUTTA-PERCHA.

On trouve depuis quelque temps dans le commerce une substance venant de Chine, que l'on désigne sous le nom de *gutta-percha*, et qui offre une certaine analogie avec le caoutchouc.

La gutta-percha ressemble souvent à des rognures de cuir ou à de la corne. Elle est blanchâtre, dure, tenace, flexible et poreuse. Elle conduit mal l'électricité. Sa densité est égale à 0,979.

Sous l'effort d'une traction qui peut doubler sa longueur, la gutta-percha prend une texture fibreuse ; devenue alors peu extensible, elle résiste facilement à des secousses qui l'auraient rompue dans son état primitif.

Lorsqu'on chauffe la gutta-percha, elle s'amollit et acquiert de l'élasticité : on peut en quelque sorte la pétrir dans l'eau bouillante. Soumise à la distillation, elle se décompose en donnant des huiles qui sont très inflammables.

La gutta-percha est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther anhydres. Elle se dissout en petite quantité dans l'huile d'olive bouillante qui la dépose par le refroidissement. La benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme et l'essence de térébenthine la dissolvent aisément à chaud. Elle résiste à l'action des dissolutions alcalines, de l'acide chlorhydrique et de l'acide fluorhydrique ; aussi peut-on conserver ce dernier acide dans des flacons de gutta-percha (M. Staedeler).

L'acide sulfurique concentré la charbonne ; l'acide azotique la convertit en une matière résineuse jaune.

La gutta-percha contient, outre de petites quantités de matières étrangères, trois principes immédiats que l'on peut séparer à l'aide de l'alcool absolu et bouillant :

1° La partie non dissoute par l'alcool, et dont la proportion varie de 75 à 80 pour 100, constitue la *gutta* pure. Cette substance est blanche, opaque, élastique, fusible vers 100°, soluble dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, insoluble dans l'alcool et l'éther.

2° L'extrait alcoolique de gutta-percha dépose en refroidissant des cristaux mamelonnés qui, traités à froid par l'alcool, cèdent à ce dissolvant une résine (*fluavile*) jaunâtre, diaphane, cassante, plus dense que l'eau, fusible à 50°, soluble à froid dans l'éther, l'essence de térébenthine, le chloroforme, la benzine, inattaquable par les acides affaiblis et les dissolutions alcalines étendues.

3° La résine blanche (*albane*) qui forme le résidu est cristallisable, fusible à 160°, très soluble dans l'alcool absolu, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone et le chloroforme. Elle se rapproche de la bréane par plusieurs de ses caractères. (M. Payen.)

La gutta-percha, arrivant de la Chine, n'est ordinairement employée qu'après avoir subi l'épuration suivante.

On râpe d'abord la gutta brute dans l'eau froide, qui enlève les sels solubles, la majeure partie des matières organiques et terreuses avec lesquels cette substance est toujours mélangée, puis on achève le lavage dans une série de grands bassins remplis d'eau tiède. Le résidu est ensuite maintenu à la température de 110° environ pour le réduire en une seule masse, et chasser les dernières traces d'eau qui, en s'interposant entre les molécules de gutta-percha, empêcheraient l'adhérence de ses parties et compromettraient la résistance de ses soudures.

Ainsi épurée et chauffée, la gutta-percha est assez molle, adhésive, susceptible de s'étirer en tubes de tous diamètres, de se laminer en feuilles ou en courroies de toute épaisseur.

On en fabrique ordinairement des manches de fouet et des cravaches.

La gutta-percha s'altère spontanément, dégage une odeur piquante et devient très friable. Cette modification est souvent cause de la rupture des instruments de gutta-percha (M. Payen).

NAPHTALINE. $C^{20}H^{8}$.

C^{20}	1500,00	93,75
H^{8}	100,00	6,25
	1600,00	100,00

Historique.

Ce carbure d'hydrogène a été découvert, en 1820, par Garden, dans le goudron de houille; sa composition a été déterminée par M. Faraday.

Depuis les beaux travaux de Laurent, la naphtaline est devenue un des corps les mieux étudiés de la chimie organique.

Propriétés.

La naphtaline cristallise en lames rhomboïdales, incolores et transparentes. Lorsqu'elle a été retirée du goudron de gaz, son odeur est forte et désagréable; elle est insoluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther; elle fond à 79° et bout à 217°. Elle est combustible et brûle avec une flamme fuligineuse. Sa densité est 1,048; sa vapeur a pour densité 4,528 : elle est sans action sur les réactifs colorés.

Préparation.

La naphtaline se produit dans la distillation d'un grand nombre de corps organiques. On la trouve dans les produits de la distillation du benzoate de chaux, de la houille; elle se forme quand on fait passer des vapeurs d'alcool ou de camphre à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. On la prépare ordinairement en distillant le goudron de gaz :

les premiers produits de la distillation donnent, par le refroidissement, des cristaux de naphtaline impure. On la purifie en la distillant dans une capsule que l'on recouvre d'un cône de carton ; elle se condense à la manière de l'acide benzoïque, en belles lames micacées qui se déposent contre les parois du cône.

On peut se procurer facilement de la naphtaline dans les usines à gaz, où on la trouve en quantité quelquefois très considérable dans les tuyaux de condensation. Il suffit de la distiller une ou deux fois, et de la faire ensuite cristalliser dans l'alcool pour l'obtenir parfaitement pure.

Si l'on trouvait quelque application industrielle à la naphtaline, ce carbure d'hydrogène pourrait être livré à très bas prix au commerce.

ACTION DU CHLORE ET DU BRÔME SUR LA NAPHTALINE.

L'action du chlore ou du brôme sur la naphtaline donne naissance à trois séries de composés :

1° On peut obtenir d'abord une série de corps dérivant de la naphtaline par substitution, et dans lesquels les équivalents d'hydrogène sont remplacés par des équivalents de chlore et de brôme :

Naphtaline.	$C^{20}H^{8}$.	$C^{20}Cl^{8}$.
	$C^{20}H^{7}Cl$.	$C^{20}H^{7}Br$.
	$C^{20}H^{6}Cl^{2}$.	$C^{20}H^{6}Br^{2}$.
	$C^{20}H^{5}Cl^{3}$.	$C^{20}H^{5}Br^{3}$.
	$C^{20}H^{4}Cl^{4}$.	$C^{20}H^{4}Br^{4}$.
	$C^{20}H^{2}Cl^{6}$.	$C^{20}H^{5}BrCl^{2}$.

2° Le chlore peut former avec la naphtaline un bichlorure ; les équivalents d'hydrogène de ce bichlorure peuvent ensuite être remplacés par des équivalents de chlore ou de brôme :

Bichlorure de naphtaline.	$C^{20}H^{8}Cl^{2}$.
	$C^{20}H^{6}Cl^{2},Cl^{2}$.
	$C^{20}H^{6}Br^{2},Cl^{2}$.
	$C^{20}H^{5}Br^{3},Cl^{2}$.

3° Dans la réaction du chlore sur la naphtaline, il peut se former un quadrichlorure de naphtaline dont les équivalents d'hydrogène peuvent

être remplacés, comme dans les composés précédents, par du chlore ou du brôme; il existe un quadribromure de naphtaline :

Quadrichlorure de naphtaline.	$C^{20}H^{8}Cl^{4}$.
	$C^{20}H^{7}Cl,Cl^{4}$.
	$C^{20}H^{6}Cl^{2},Cl$.
	$C^{20}H^{6}Br^{2}Cl^{4}$.
Quadribromure de naphtaline.	$C^{20}H^{8}Br^{4}$.
	$C^{20}H^{4}Br^{2},Cl^{2},Br^{4}$.

Un grand nombre des dérivés chlorés de la naphtaline sont isomorphes et présentent entre eux une analogie remarquable. Il en est de même pour plusieurs dérivés bromés de ce carbure d'hydrogène.

Nous indiquerons dans les tableaux suivants leurs noms, leurs formules, leurs propriétés principales et leur mode de production :

I. — TABLEAU INDIQUANT LES NOMS, LES FORMULES, LES CARACTÈRES PRINCIPAUX

NOMS DES DÉRIVÉS.			ASPECT.	POINT de fusion	ÉTAT après la fusion.	ACTION du chlore.
Naphtaline chlorée, $C^{20}H^{7}Cl$.			Liquide huileux et incolore.	. . . .	. . . . .	A chaud, naphtaline trichlorée ou quadrichlorée.
Naphtaline bichlorée, $C^{20}H^{6}Cl^{2}$.	Il en existe sept modifications isomériques.	Modification *a*.	Huile	. . . .	. . . . .	Quadrichlorure de naphtaline bichlorée
		Modification *b*.	Aiguilles incolores et inodores.	Entre 28et30°	. . . . .	Naphtaline trichlorée *i*.
		Modification *c*.	Prismes à 6 pans.	31°. . .	. . . . .	. . . . .
		Modification *d*.	Aiguilles incolores.	50°. . .	Masse fibreuse.	Quadrichlorure de naphtaline bichlorée solide.
		Modification *e*.	Tables rhomboïdales incolores et inodores.	Vers 101°.	Lamelles . . .	Produit chloré indéterminé.
		Modification *f*.	Liquide huileux. .	. . . .	. . . . .	Quadrichlorure de naphtaline bichlorée liquide.
		Modification *g*.	Aiguilles aplaties.	95°. . .	Aigrettes barbues et radiées.	. . . . .
Naphtaline trichlorée, $C^{20}H^{5},Cl^{3}$.	Il en existe sept modifications isomériques.	Modification *h*.	Prismes à 6 pans ou aigrettes barbues.	75°. . .	Cristaux rectangulaires.	. . . . .
		Modification *i*.	Prismes rhomboïdaux à 6 pans, mous comme de la cire.	66°. . .	Cristaux rectangulaires très mous.	. . . . .
		Modification *j*.	Longues aiguilles rhomboïdales.	78 à 80°	Rosaces translucides devenant peu à peu opaques.	. . . . .
		Modification *k*.	Prismes incolores terminés par des aiguilles rhomboïdales.	69 à 70°	Rosaces translucides qui deviennent opaques lorsqu'on les touche.	. . . . .
		Modification *l*.	Aiguilles brillantes.	Vers 90°.	Masse aciculaire translucide.	. . . . .
		Modification *m*.	Aiguilles incolores d'un aspect soyeux.	160°. .	Rosaces microscopiques translucides.	. . . . .
		Modification *n*.	Aiguilles blanches lamelleuses.	93°. . .	Cristaux rectangulaires.	. . . . .

T LE MODE DE PRODUCTION DES NAPHTALINES CHLORÉES ET BROMÉES.

ACTION du brôme.	SOLUBILITÉ dans l'alcool.	SOLUBILITÉ dans l'éther.	SOLUBILITÉ dans l'huile de pétrole.	MODE DE PRODUCTION.
de bromhydrique et quadribromure de naphtaline bromo-hlorée.	. . . . .	Très soluble. .	. . . . .	Produit en décomposant le bichlorure de naphtaline par une dissolution alcoolique de potasse.
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Obtenue en distillant le quadrichlorure de naphtaline α.
htaline bichloro-bromée.	Très solubles. .	Très solubles. .	. . . . .	Produits en faisant agir une dissolution alcoolique de potasse sur le quadrichlorure de naphtaline α.
. . . . .	Très solubles. .	Très solubles. .	. . . . .	
dri'bromure de naataline bichlorée.	Assez solubles.	Très solubles. .	. . . . .	
htaline bibromo-bichlorée *y*.	Très solubles. .	Très solubles. .	. . . . .	Obtenus en distillant le quadrichlorure de naphtaline α.
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	
. . . . .	Peu solubles. .	Peu solubles. .	. . . . .	Obtenues en faisant passer du chlore sur un excès de naphtaline bi-azotique chauffée à 185°.
. . . . .	Peu solubles. .	Très solubles. .	. . . . .	Produits en décomposant par la potasse dissoute dans l'alcool, le quadrichlorure de naphtaline chlorée huileux δ.
. . . . .	Assez solubles.	Très solubles. .	. . . . .	Produits en faisant agir le chlore sur la naphtaline bichlorée *b* fondue.
. . . . .	Solubles. . . .	Solubles. . . .	. . . . .	Produites en décomposant par la potasse en dissolution alcoolique le quadrichlorure de naphtaline chlorée cristallisée γ.
. . . . .	Solubles. . . .	Très solubles. .	. . . . .	Obtenus en décomposant par la potasse dissoute dans l'alcool le quadrichlorure de naphtaline chlorée cristallisée γ.
. . . . .	Assez solubles.	Très solubles. .	. . . . .	Produites en distillant le quadrichlorure de naphtaline chlorée cristallisée γ.
. . . . .	Très peu solubles.	Peu solubles. .	. . . . .	. . . . .
atière cristalline presque insoluble dans l'éther.	Assez solubles.	Très solubles. .	. . . . .	Préparées en traitant par l'acide sulfurique fumant l'huile brute qui accompagne le quadrichlorure de naphtaline chlorée γ.

NOMS DES DÉRIVÉS.			ASPECT.	POINT de fusion.	ÉTAT après la fusion.	ACTION du chlore.
Naphtaline quadrichlorée, $C^{20}H^4Cl^4$.	Il en existe quatre modifications isomériques.	Modification *o*.	Prismes à 6 pans, légèrement jaunâtres.	106°. .	Rosaces microscopiques.	Naphtaline sexch rée.
		Modification *p*.	Prismes brillants.	125°. .	Aiguilles . . .	. . . . .
		Modification *q*.	Aiguilles blanches et flexibles, d'un éclat soyeux.	170°. .	Aiguilles . . .	. . . . .
		Modification *r*.	Aiguilles fines et courtes, groupées en mamelons.	125°. .	Rosaces radiées.	. . . . .
Naphtaline sexchlorée, $C^{20}H^2Cl^6$.			Prismes à 6 pans mous comme de la cire.	. . . .	Rosaces microscopiques.	. . . . .
Naphtaline perchlorée, $C^{20}Cl^8$.			Aiguilles cassantes d'un jaune pâle.	. . . .	. . . . .	. . . . .
Naphtaline bromée, $C^{20}H^7Br$.			Huile incolore. .	. . . .	. . . . .	Chlorure de naph line bromée et h chlorée et brom
Naphtaline bibromée, $C^{20}H^6Br^2$.			Longues aiguilles.	59°. . .	Masse fibreuse.	. . . . .
Naphtaline tribromée, $C^{20}H^5Br^3$.			Aiguilles plates et déliées.	60°. . .	. . . . .	. . . . .
Naphtaline quadribromée, $C^{20}H^4Br^4$.	Il en existe deux modifications isomériques.	Modification *s*.	Aiguilles blanches élastiques.	. . . .	. . . . .	. . . . .
		Modification *t*.	Prismes obliques à base oblique.	. . . .	. . . . .	. . . . .
Naphtaline bromobichlorée, $C^{20}H^5BrCl^2$. .			Fines aiguilles incolores.	80°. . .	Cristaux rectangulaires.	. . . . .
Naphtaline bromotrichlorée, $C^{20}H^4BrCl^3$.	Il en existe trois modifications isomériques.	Modification *u*.	Prismes incolores, mous comme de la cire.	. . . .	Rosaces microscopiques.	. . . . .
		Modification *v*.	Prismes à 6 pans, mous comme de la cire.	. . . .	Rosaces microscopiques.	. . . . .
		Modification *x*.	Prismes obliques à base oblique.	. . . .	. . . . .	. . . . .
Naphtaline bibromobichlorée, $C^{20}H^4Br^2Cl^2$.	Il en existe deux modifications isomériques.	Modification *y*.	Prismes brillants et transparents.	170°. .	Aiguilles lamellaires.	. . . . .
		Modification *z*.	Prismes incolores.	166°. .	Masse fibreuse.	. . . . .
Naphtaline bibromotrichlorée, $C^{20}H^3Br^2Cl^3$	Il en existe deux modifications isomériques.	Modification *ab*.	Prismes très nets et très brillants.	. . . .	Prismes longs et incolores.	. . . . .
		Modification *cd*.	Poudre blanche. .	. . . .	Cristaux rectangulaires.	. . . . .

ACTION du brôme.	SOLUBILITÉ dans l'alcool.	dans l'éther.	dans l'huile de pétrole.	MODE DE PRODUCTION.
. . . . .	Très peu solubles même à chaud.	Assez solubles dans l'éther alcoolisé.	. . . . .	Obtenus en traitant par le chlore la naphtaline trichlorée fondue *h*.
. . . . .	. . . . .	Très peu solubles.	. . . . .	Produits en distillant le quadrichlorure de naphtaline bichlorée *ε*.
. . . . .	. . . . .	Peu solubles.	A peine solubles à froid, très solubles à chaud.	Obtenues en faisant agir la potasse dissoute dans l'alcool sur le quadrichlorure de naphtaline bichlorée liquide *η*.
. . . . .	Peu solubles, même à chaud.	Peu solubles.	Peu solubles à froid, très solubles à chaud.	Produites en décomposant à chaud par une dissolution alcoolique de potasse le quadrichlorure de naphtaline bichlorée *ε*.
. . . . .	Assez solubles.	Assez solubles.	Très solubles.	Obtenus en faisant agir le chlore sur la naphtaline trichlorée fondue *h*.
. . . . .	. . . . .	Peu solubles. même à chaud.	Solubles à chaud.	Produites par l'action du chlore sur la naphtaline trichlorée fondue *h*.
ntaline bibromée autres produits romés.	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Préparée en faisant agir le brôme sur la naphtaline.
. . . . .	Très solubles.	Très solubles.	. . . . .	Produites en traitant la naphtaline par un excès de brôme.
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Obtenues en chauffant la naphtaline bibromée avec un excès de brôme.
. . . . .	Peu solubles.	Peu solubles.	. . . . .	Produits en distillant le quadribromure de naphtaline bibromée.
. . . . .	Peu solubles.	Peu solubles.	. . . . .	
. . . . .	Assez solubles.	Très solubles.	. . . . .	Préparées en laissant plusieurs jours en contact la naphtaline bichlorée *b* avec du brôme en excès.
. . . . .	. . . . .	Assez solubles.	. . . . .	Produits en exposant plusieurs jours à l'influence de la radiation solaire un mélange de brôme et de naphtaline trichlorée *h*.
. . . . .	Très peu solubles.	Assez solubles.	. . . . .	Obtenus en faisant passer du chlore sur la naphtaline bibromée fondue.
. . . . .	Très peu solubles.	Très peu solubles.	. . . . .	Obtenus en distillant le quadribromure de naphtaline bibromée *ε*.
. . . . .	A peine solubles.	Fort peu solubles.	. . . . .	Produits en versant du brôme sur la naphtaline bichlorée *e*.
. . . . .	A peine solubles, même dans l'alcool bouillant.	Presque insolubles.	. . . . .	Résultant de l'action du chlore sur la naphtaline bibromée.
. . . . .	. . . . .	Solubles dans l'éther bouillant.	Solubles à chaud dans l'huile de pétrole.	Produits en décomposant à chaud par une dissolution alcoolique de potasse le quadrichlorure de naphtaline bibromochlorée.
. . . . .	. . . . .	Presque insoluble.	. . . . .	Obtenue en exposant au soleil un mélange formé de brôme et de bichlorure de naphtaline.

II. — TABLEAU INDIQUANT LES NOMS, LES FORMULES, LES CARACTÈRES PRINCIPAU

NOMS DES DÉRIVÉS.			ASPECT.	POINT de fusion.	ÉTAT après la fusion.	PRODUITS de la décomposition par la distillation.	PRODUIT de la décomposit par la potass
Bichlorure de naphtaline, $C^{20}H^{8}Cl^{2}$.			Huile incolore.	. . . . .	. . . . .	Acide chlorhydrique; naphtaline chlorée.	Chlorure de tassium; na taline chlo
Bichlorure de naphtaline bromée, $C^{20}H^{7}BrCl^{2}$.			Tables rhomboïdales incolores.	165°. . .	Tables rhomboïdales très nettes.	Brôme et un hydracide.	. . . . .
Bibromure de naphtaline bibromée, $C^{20}H^{6}Br^{2},Br^{2}$.			Poudre cristallisée.	. . . . .	. . . . .	Brôme; acide bromhydrique; substance cristallisée peu soluble dans l'éther.	. . . . .
Quadrichlorure de naphtaline, $C^{20}H^{8}Cl^{4}$.	Il en existe deux modifications isomériques.	Modification α.	Rhomboèdres incolores et transparents.	155°. . .	Tables rhomboïdales ou aiguilles radiées.	Acide chlorhydrique; naphtaline bichlorée, *a*, *d*, *e*, *f*.	Chlorure de tassium; na talines bic rées, *b*, *c*.
		Modification β.	Lamelles incolores et inodores.	. . . . .	Boules de plus d'un pouce de diamètre.	Acide chlorhydrique; naphtaline bichlorée, *d*.	Chlorure de tassium; na taline bic rée, *e*
Trichlorobromure de napht., $C^{20}H^{8}Cl^{3}Br$.			Prismes incolores.	. . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
Quadrichlorure de naphtaline chlorée, $C^{20}H^{7}ClCl^{4}$.	On en connaît deux modifications isomériques.	Modification γ.	Prismes incolores, inodores et transparents.	105°. . .	Mamelons ou tables obliques à base rhomboïdale.	Acide chlorhydrique; naphtaline trichlorée, *h*, *l*.	Chlorure de tassium; n taline tric rée, *h*, *j*
		Modification δ.	Huile à peu près incolore.	. . . . .	. . . . .	Naphtaline trichlorée *h*, et matière huileuse.	Mêmes proc que par la tillation.
Quadrichlorure de naphtaline bichlorée, $C^{20}H^{6}Cl^{2}Cl^{4}$.	Il en existe deux modifications isomériques.	Modification ε.	Cristaux incolores, inodores et brillants.	141°. . .	Aiguilles, ou prismes.	Acide chlorhydrique; naphtaline quadrichlorée, *o*, *p*.	Chlorure de tassium; n taline qua chlorée,
		Modification ζ.	Huile.	. . . . .	. . . . .	Naphtaline quadrichlorée, *o*.	Même pro que par distillati
		Modification η.	Huile.	. . . . .	. . . . .	Naphtaline quadrichlorée, *q*.	Même pro que par distillati
Quadrichlorure de naphtaline bibromée, $C^{20}H^{6}Br^{2}Cl^{4}$.			Prismes incolores.	155°. . .	Prismes . . .	Naphtaline bromotrichlorée *v* et naphtaline quadrichlorée *q*.	Substance talline soluble l'éther.

E MODE DE PRODUCTION DES CHLORURES ET DES BROMURES DE NAPHTALINE.

SOLUBILITÉ			ACTION	ACTION	MODE DE PRODUCTION.
'alcool.	dans l'éther.	dans l'huile de pétrole.	du chlore.	du brôme.	
luble. .	Soluble en toutes proportions.	. . . . .	Naphtaline trichlorée, *h*.	. . . . .	Obtenue en faisant réagir le chlore sur la naphtaline.
. . . .	Peu solubles. .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Produites par l'action du chlore sur la naphtaline bromée.
. . . .	Peu soluble . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Produite en même temps que le quadribromure de naphtaline bibromée.
e solu- s.	Assez soluble à chaud.	Très solubles à chaud.	Divers produits chlorés.	Naphtaline bibromo-trichlorée.	Résultant de l'action du chlore sur la naphtaline.
ubles. .	Très solubles. .	Très solubles. .	. . . . .	Trichlobroromure de naphtaline.	
. . . .	Très solubles à chaud.	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Résultant de l'action du brôme sur le chlorure de naphtaline β.
ubles. .	Assez solubles.	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Résultant de l'action du chlore sur le bichlorure de naphtaline α.
. . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	
. . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Obtenus en traitant par le chlore la naphtaline bichlorée fondue *d*.
. . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Produite par l'action du chlore sur la naphtaline bichlorée *a*.
. . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Résultant de l'action du chlore sur la naphtaline bichlorée *f*.
lubles. .	Peu solubles. .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Obtenus en faisant passer du chlore sur la naphtaline bibromée fondue.

NOMS DES DÉRIVÉS.	ASPECT.	POINT de fusion.	ÉTAT après la fusion.	PRODUITS de la décomposition par la distillation.	PRODU de l décompo par la pota
Quadribromure de naphtaline bichlorée, $C^{20}H^{6}Cl^{2}Br^{4}$.	Prismes incolores.	Au-dessus de 100° en se décomposant.	. . . . .	. . . . .	. . . . .
Quadribromure de naphtaline bromochlorée, $C^{20}H^{6}BrCl,Br^{4}$.	Prismes incolores, d'un éclat très vif.	110°, en se décomposant.	. . . . .	. . . . .	. . . . .
Quadribromure de naphtaline bibromée, $C^{20}H^{6}Br^{2}Br^{4}$.	Tables rhomboïdales.	. . . . .	. . . . .	Brôme, acide bromhydrique et naphtaline quadribromée.	. . . . .
Quadrichlorure de naphtaline bibromochlorée, $C^{20}H^{5}Br^{2}ClCl^{4}$.	Prismes incolores.	150°. . .	Tables rhomboïdales ou masse gommeuse transparente.	Brôme, acide bromhydrique, et trois substances indéterminées.	Naphtalin bromotr rée, *a*,
Quadribromure de naphtaline tribromée, $C^{20}H^{6}Br^{2}Br^{4}$.	Prismes . . .	. . . . .	. . . . .	Brôme et autres produits indéterminés.	. . . . .

SOLUBILITÉ			ACTION du chlore.	ACTION du brôme.	MODE DE PRODUCTION.
alcool.	dans l'éther.	dans l'huile de pétrole.			
. . . .	Très peu solubles, même à chaud.	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Préparés en traitant par le brôme la naphtaline bichlorée *d*.
. . .	Très peu solubles, même à chaud.	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Produits en faisant agir un excès de brôme sur la naphtaline chlorée.
. . .	Très peu solubles, même à chaud.	. . . . .	. . . . .	. . . . .	En versant du brôme sur la naphtaline ou sur la naphtaline bibromée.
. . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Obtenus en traitant par le chlore le quadrichlorure de naphtaline bibromée.
. . .	Très peu solubles.	. . . . .	. . . . .	. . . . .	Produits en chauffant du brôme avec la naphtaline bibromée.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LA NAPHTALINE.

L'acide azotique enlève successivement à la naphtaline des équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par des équivalents d'acide hypo-azotique, et produit ainsi les composés suivants :

$C^{20}H^{7}(AzO^{4})$ . . . . . Naphtaline proto-azotique.
$C^{20}H^{6}(AzO^{4})^{2}$. . . . . Naphtaline bi-azotique.
$C^{20}H^{5}(AzO^{4})^{3}$. . . . . Naphtaline tri-azotique.

La *naphtaline proto-azotique* est d'un jaune de soufre, insoluble dans l'eau, très soluble à chaud dans l'alcool et l'éther. Elle est cristallisable en prismes à six pans, fusibles à 43° et volatils sans décomposition. Distillée sur de la baryte, elle se décompose, dégage de l'ammoniaque, de la naphtaline, et produit un corps solide et cristallin $C^{20}H^{7}O$ nommé *naphtase* (M. Laurent).

M. Zinin a reconnu que la naphtaline proto-azotique, dissoute dans l'alcool et soumise à l'action de l'acide sulfhydrique, produit une substance basique à laquelle il a donné le nom de *naphtalidame*.

Cette réaction curieuse, dont M. Zinin a généralisé l'emploi pour la préparation des alcalis organiques artificiels, s'explique par l'équation suivante :

$$C^{20}H^{7}(AzO^{4}) + 6HS = C^{20}H^{9}Az + 4HO + 6S.$$

La naphtaline proto-azotique, traitée par le sulfite d'ammoniaque, donne naissance : 1° à l'*acide thionaphtamique* $C^{20}H^{9}AzSO^{3}$, qui forme avec les bases des sels rougeâtres ou violacés, cristallisables et solubles dans l'eau ; 2° à l'*acide sulfonaphtalidamique* $C^{20}H^{9}AzSO^{3}$ qui offre l'aspect d'aiguilles incolores, d'un éclat soyeux, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Les *sulfonaphtalidamates* cristallisent facilement ; leurs dissolutions, vues de différentes positions, présentent des nuances rouges, azurées ou violacées, du plus bel effet (M. Piria).

Le chlore transforme la naphtaline proto-azotique en naphtaline trichlorée *h* ou en naphtaline quadrichlorée *o*.

L'acide sulfurique fumant la convertit en un *acide sulfonaphtalidique nitré* $C^{20}H^{7}(AzO^{4}),SO^{3}$.

Pour obtenir la naphtaline proto-azotique, on mélange à froid 1 partie de naphtaline avec 5 parties d'acide azotique d'une densité de 1,3, et après avoir bien agité pour faciliter l'action de l'acide, on abandonne la masse à elle-même. La naphtaline proto-azotique se dépose au bout de quelques jours.

La *naphtaline bi-azotique* cristallise en prismes rhomboïdaux, fusibles à 185°, très peu solubles dans l'alcool et plus solubles dans l'éther.

Ce corps, traité par une dissolution alcoolique de potasse, se change en un acide noir particulier, l'*acide nitronaphtalésique*.

Le sulfhydrate d'ammoniaque la convertit en une base nouvelle, la *seminaphtalidame* $C^{20}H^{10}Az^2$.

On prépare la naphtaline bi-azotique en faisant dissoudre jusqu'à refus de la naphtaline dans l'acide azotique bouillant. La liqueur dépose par le refroidissement de beaux cristaux de naphtaline bi-azotique, qu'on purifie en les lavant d'abord avec de l'acide azotique, puis avec de l'eau et de l'alcool.

La *naphtaline tri-azotique* se présente sous trois modifications isomériques.

Modification a. — Cette modification de la naphtaline tri-azotique cristallise en tables rhomboïdales obliques, fusibles à 210°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. On l'obtient en faisant réagir pendant quarante-huit heures l'acide azotique bouillant sur la naphtaline.

Modification b. — La modification *a* est ordinairement accompagnée de petits prismes de naphtaline tri-azotique *b*, qui sont peu solubles dans l'éther et l'alcool bouillants.

Modification c. — Enfin il existe une naphtaline tri-azotique *c* pulvérulente, jaunâtre, fusible au-dessus de 100°, faiblement volatile, et qui donne un acide amorphe de couleur brune sous l'influence des alcalis.

(M. Marignac.)

La naphtaline tri-azotique, traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, produit une base organique nouvelle. (M. Laurent.)

Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur des composés chlorés de la naphtaline, on obtient des corps chlorés dans lesquels les équivalents d'hydrogène sont remplacés par l'acide hypo-azotique. Exemple :

$C^{20}H^3Cl^3(AzO^4)^2$. . . . . Trichloronaphtaline bi-azotique.

Il peut arriver aussi, dans ces réactions, que l'oxygène se substitue à l'hydrogène, et qu'il s'ajoute en même temps à la molécule. Exemples :

$C^{20}H^4Cl^2O^2,O^2$ . . . . . Oxyde de chloroxénaphtose.
$C^{20}Cl^6O^2,O^2$ . . . . . Oxyde de chloroxénaphtalise.
$C^{20}H^5ClO^2,O^4$.
$C^{20}HCl^5O^2,O^4$.

NAPHTALIDAME. $C^{20}H^{9}Az$.

C^{20}	1500,00	83,91
H^{9}	112,50	6,29
Az	175,00	9,80
	1787,50	100,00

La naphtalidame cristallise en aiguilles blanches et fines ; elle fond à 30° et bout à 300°. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais elle se dissout très facilement dans l'alcool et l'éther. La naphtalidame forme avec les acides des sels parfaitement définis qui ont été examinés par M. Zinin.

Les sels de naphtalidame, mélangés avec du perchlorure de fer, de l'azotate d'argent, du chlorure d'or et, en général, avec les agents d'oxydation, donnent un précipité bleu qui passe lentement au pourpre (*naphtamĕine*) (M. Piria).

Si l'on soumet à la distillation sèche l'oxalate neutre de naphtalidame, on obtient la *carbamide naphtalidamique*, qui est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool.

Le sulfure de carbone, en agissant sur la naphtalidame, produit la *sulfocarbamide naphtalidamique*, qui est insoluble dans l'alcool et dans l'eau.

Sous l'influence du chlorure de cyanogène, la naphtalidame donne naissance à des bases organiques nouvelles (MM. Cahours et Cloëz).

On prépare la naphtalidame en saturant successivement par l'acide sulfhydrique et par l'ammoniaque une dissolution de naphtaline protoazotique dans l'alcool. La liqueur, qui a pris une teinte d'un vert sale, dépose, au bout de douze heures, des cristaux de soufre, perd l'odeur de l'hydrogène sulfuré, et dégage des vapeurs ammoniacales. On la concentre alors par distillation, jusqu'à ce que le résidu se sépare en deux couches distinctes. On neutralise par l'acide sulfurique, il se précipite du sulfate de naphtalidame; on purifie ce sel par la cristallisation, puis on le décompose par l'ammoniaque qui met la naphtalidame en liberté.

(M. Zinin.)

SEMINAPHTALIDAME. $C^{20}H^{10}Az^{2}$.

C^{20}	1500,00	75,94
H^{10}	125,00	6,32
Az^{2}	350,00	17,74
	1975,00	100,00

Cet alcali forme des aiguilles brillantes, fusibles à 160°, légèrement

volatiles, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. Il produit avec les acides plusieurs sels cristallisables.

Pour obtenir la seminaphtalidame, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une dissolution de naphtaline bi-azotique dans l'alcool, et, après avoir maintenu la liqueur en ébullition jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de soufre, on l'étend d'eau, puis on la fait bouillir et on la filtre rapidement. Il se dépose alors des aiguilles rouges de seminaphtalidame, qu'on purifie par des cristallisations réitérées dans l'eau et dans l'alcool.

ACIDE PHTALIQUE. $C^{16}H^4O^6,2HO$.

C^{16}	1200,00	57,83
H^4	50,00	2,40
O^6	600,00	28,91
$(HO)^2$	225,00	10,86
	2075,00	100,00

Cet acide a été principalement examiné par MM. Laurent et de Marignac.

L'acide phtalique est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il cristallise en lamelles d'un blanc jaunâtre. Lorsqu'on le chauffe, il distille en perdant 2 équivalents d'eau, et l'on obtient ainsi l'acide phtalique anhydre $C^{16}H^4O^6$ qui cristallise en belles aiguilles rhomboïdales. L'acide phtalique anhydre et l'ammoniaque produisent du *phtalamate d'ammoniaque*.

La chaux dédouble, à une haute température, l'acide phtalique en benzine et en acide carbonique.

La plupart des sels formés par l'acide phtalique sont cristallisables.

Le phtalate d'ammoniaque, soumis à la distillation, donne un corps cristallisé en longues aiguilles que l'on a nommé *phtalimide* $C^{16}H^5O^4Az$.

L'éther phtalique $(C^4H^5O)^2,C^{16}H^4O^6$ est huileux. On l'obtient en distillant un mélange d'alcool, d'acide phtalique et d'acide chlorhydrique.

L'aniline, en réagissant sur l'acide phtalique en fusion, donne le *phtalanile*. Le phtalanile est insoluble dans l'eau et fond à 200°. Bouilli avec de l'ammoniaque, il se convertit en *acide phtalanilique*. L'acide phtalanilique est très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool et l'éther : il fond à 192°.

Dans l'action de l'acide azotique sur la naphtaline, il se produit un *acide nitronaphtalique* $C^{16}H^3(AzO^4)O^6,2HO$ (M. de Marignac).

La naphtaline sexchlorée $C^{20}H^2Cl^6$, traitée par l'acide azotique bouillant, donne l'*acide phtalique trichloré* $C^{16}HCl^3O^6$ (M. Laurent).

On prépare l'acide phtalique en traitant, à l'ébullition, le quadrichlorure de naphtaline $C^{20}H^{8},Cl^{4}$ par l'acide azotique. La liqueur, soumise à l'évaporation, dépose l'acide phtalique qu'on purifie par cristallisation.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA NAPHTALINE.

L'action de l'acide sulfurique sur la naphtaline a été examinée par MM. Faraday, Berzelius, Regnault et Laurent.

Lorsqu'on fait dissoudre de la naphtaline dans l'acide sulfurique concentré et qu'on abandonne ensuite la liqueur à elle-même, il se dépose au bout de quelques jours un mélange de deux acides particuliers, qui ont reçu les noms d'*acide sulfonaphtalique* et d'*acide sulfonaphtique*.

Pour séparer ces deux acides, il faut les dissoudre dans l'eau, neutraliser la liqueur par la baryte, et après l'avoir concentrée par évaporation, l'additionner du double de son volume d'alcool. Le sulfonaphtalate de baryte se précipite à l'état pulvérulent, tandis que le sulfonaphtate reste en dissolution. En décomposant alors le sulfonaphtalate de baryte par l'acide sulfurique, on met l'acide sulfonaphtalique en liberté.

L'acide sulfonaphtalique $C^{20}H^{7}S^{2}O^{5},HO$ est cristallisable, très soluble dans l'eau, l'alcool, les essences, les huiles grasses, et peu soluble dans l'éther. Il fond à 85° et commence à s'altérer vers 120°.

Les sulfonaphtalates sont généralement solubles dans l'eau et l'alcool; leur saveur est amère et métallique ; ils se décomposent par l'action de la chaleur en donnant un sublimé de naphtaline.

Plusieurs d'entre eux ont été analysés. Voici leurs formules :

Sulfonaphtalate de potasse. .	$KO,C^{20}H^{7}S^{2}O^{5},HO$.
Sulfonaphtalate de baryte . .	$BaO,C^{20}H^{7}S^{2}O^{5},2HO$.
Sulfonaphtalates de plomb. .	$PbO,C^{20}H^{7}S^{2}O^{5}$.
	$(PbO)^{2},C^{20}H^{7}S^{2}O^{5}$.
	$(PbO)^{4},C^{20}H^{7}S^{2}O^{5}$.
Sulfonaphtalate d'argent. . .	$AgO,C^{20}H^{7}S^{2}O^{5}$.

L'*acide sulfonaphtique* $C^{20}H^{6}S^{4}O^{10},2HO$ s'extrait à l'aide de l'acide sulfurique du sel de baryte resté dans les eaux mères qui ont fourni le sulfonaphtalate de baryte.

Cet acide est incristallisable, d'une saveur acide et amère, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il forme avec les bases des sels qui se distinguent des sulfonaphtalates correspondants par leur moindre solubilité dans l'alcool.

Les sulfonaphtates de baryte et de plomb ont pour formules :

$$(BaO)^{2},C^{20}H^{6}S^{4}O^{10}.$$
$$(PbO)^{2},C^{20}H^{6}S^{4}O^{10},4HO.$$

Quand on fait passer des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur un excès de naphtaline en fusion, il se produit deux corps cristallisables : la *sulfonaphtaline* $C^{20}H^{8}SO^{2}$, et la *sulfonaphtalide* $C^{25}H^{10}SO^{2}$, que l'on peut séparer à l'aide de l'alcool, qui dissout surtout la sulfonaphtaline.

La sulfonaphtaline est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool bouillant qui la dépose en se refroidissant, tantôt à l'état de gouttelettes incolores, tantôt à l'état pulvérulent.

Si l'acide sulfurique anhydre en excès réagit sur la naphtaline, il se forme, au lieu d'un mélange de sulfonaphtaline et de sulfonaphtalide, un acide brun qui a été nommé *acide sulfoglutinique*. (BERZELIUS.)

En réagissant sur la naphtaline proto-azotique, l'acide sulfurique fumant donne naissance à un acide sulfonaphtalo-azotique qui a pour formule :

$$C^{20}H^{6}(AzO^{4})S^{2}O^{5},HO.$$ (M. Laurent.)

La naphtaline bichlorée et la naphtaline quadrichlorée s'unissent à l'acide sulfurique pour former des acides qui ont pour formules :

$$C^{20}H^{4}Cl^{3},S^{2}O^{5},HO.$$
$$C^{20}H^{3}Cl^{4},S^{2}O^{5},HO.$$ (M. Laurent.)

PARANAPHTALINE. $C^{30}H^{12}$.

C^{30}	2250,00	93,75
H^{12}	150,00	6,25
	2400,00	100,00

Cette substance accompagne la naphtaline dans le goudron. Elle est à peine soluble dans l'alcool bouillant ; elle fond à 180° et bout à 300°. Elle présente la même composition que la naphtaline; seulement 3 volumes de vapeur de naphtaline équivalent à 2 volumes de vapeur de paranaphtaline. Sa densité de vapeur est 6,721.

La paranaphtaline, soumise à l'influence de l'acide azotique, donne les corps suivants :

$$C^{30}H^{11}(AzO^{4}).$$
$$C^{30}H^{10}(AzO^{4})^{2}.$$
$$C^{30}H^{9}(AzO^{4})^{3}.$$
$$C^{30}H^{7}O^{3}.$$

(M. LAURENT.)

MÉTANAPHTALINE.

La métanaphtaline a été découverte par MM. Pelletier et Walter dans les derniers produits de la distillation des résines.

Cet hydrocarbure cristallise en lamelles brillantes et incolores, qui

sont fusibles à 70°, volatiles, insolubles dans l'eau, très solubles à chaud dans l'alcool, le naphte et l'essence de térébenthine.

Le chlore convertit la métanaphtaline en une substance verdâtre peu connue.

L'acide azotique la résinifie, et l'acide sulfurique la charbonne sans former de combinaison définie.

PARAFFINE. $C^{48}H^{50}$.

C^{48}	3600,00	85,20
H^{50}	625,00	14,80
	4225,00	100,00

Ce corps cristallise en belles lames nacrées, fusibles à 43°. Il se volatilise sans décomposition et brûle avec une belle flamme blanche. Il est très soluble dans l'éther et peu soluble dans l'alcool ; c'est son indifférence pour les autres corps qui lui a fait donner le nom de *paraffine* (*parum affinis*). On le retire ordinairement du goudron de bois ; il existe en abondance dans les produits de la distillation de la cire, dans l'huile de schiste brute, dans les goudrons de tourbe. Les bougies de paraffine sont translucides et éclairent aussi bien que celles de cire.

EUPIONE. CH.

L'eupione existe aussi dans le goudron. Ce carbure d'hydrogène est liquide, incolore. Sa densité est 0,655 ; il bout à 169°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther.

On trouve dans la nature des carbures d'hydrogène qui proviennent probablement de la décomposition ignée des substances organiques enfouies à une certaine époque ; ces carbures portent, dans le commerce, le nom d'*huile de naphte* ou d'*huile de pétrole*. Ils ont été examinés récemment par MM. Pelletier et Walter.

NAPHTE. $C^{14}H^{13}$.

C^{14}	1050,00	86,59
H^{13}	162,50	13,41
	1212,50	100,00

Ce corps est liquide ; il bout vers 80°. Il présente les propriétés générales des hydrogènes carbonés : traité par l'acide sulfurique, l'acide azotique, ou le chlore, il donne naissance à des corps qui rappellent jusqu'à un certain point ceux que produit la naphtaline dans les mêmes circonstances.

NAPHTÈNE. $C^{16}H^{16}$.

Ce carbure d'hydrogène présente une grande analogie avec le précédent, et bout à une température de 115°.

NAPHTOLE. $C^{24}H^{22}$.

Ce corps diffère du précédent par sa composition et par son point d'ébullition, qui est à 180°.

BITUMES ÉLASTIQUES.

On donne le nom de bitumes élastiques à des carbures d'hydrogène qui présentent la consistance du caoutchouc et qui contiennent environ 86 pour 100 de carbone et 14 d'hydrogène. Le bitume élastique de Derbyshire et de Montrelais paraît être identique avec le caoutchouc ordinaire.

SCHEERERITE.

Ce corps a été trouvé dans une couche tertiaire d'un charbon fossile. Il fond à 45° et bout à 200° ; il contient 92,5 de carbone et 7,5 d'hydrogène. Il paraît isomère avec la benzine et peut être représenté par la formule C^2H.

L'*azokérite* se trouve en Moravie. Elle est blanche ; sa cassure est conchoïde ; on peut la considérer comme isomérique avec le gaz oléfiant (Malaguti).

L'*hatchétine* fond à 76° ; elle est également isomérique avec le gaz oléfiant.

BITUMES NATURELS.

L'asphalte naturel est un mélange de bitume avec du sable ou du calcaire ; pour séparer ces différents corps, on les jette dans l'eau bouillante : le calcaire ou le sable tombent au fond et le bitume surnage. C'est cette substance bitumineuse qui porte le nom de *brai gras*. Le bitume de Bechelbronn, examiné particulièrement par M. Boussingault, peut être considéré comme un mélange d'un hydrogène bicarboné liquide et d'une résine ; sa consistance est variable : en le distillant avec de l'eau, M. Boussingault en a retiré un carbure d'hydrogène qu'il a nommé *pétrolène*.

Le carbure bout à 280° ; il a pour formule $C^{40}H^{32}$.

La partie résineuse du brai gras a pour composition $C^{40}H^{32}O^4$; elle peut être considérée comme le produit de l'oxydation du pétrolène.

Les mastics bitumineux se préparent en mélangeant du brai gras avec du calcaire bitumineux ou du sable. On a voulu remplacer le bi-

tume naturel par du bitume de gaz, mais cette application n'a pas eu de suite.

La distillation des schistes bitumineux donne lieu à une industrie qui a en quelque sorte été créée par M. Selligue. On obtient dans cette distillation des goudrons et deux sortes d'huiles : les unes, qui bouillent vers 250°, peuvent servir à graisser les machines ; les autres, qui sont principalement formées par des carbures d'hydrogène liquides, peuvent être mélangées à de l'alcool et sont employées alors pour l'éclairage. On peut même brûler directement ces carbures liquides dans des lampes particulières dans lesquelles le courant d'air est rapide. En faisant passer de l'huile de schiste et de l'eau sur du charbon incandescent, on prépare un gaz parfaitement éclairant.

M. Laurent a retiré des huiles de schiste, dont le point d'ébullition varie entre 200° et 280°, une substance particulière, l'*ampéline*, qui présente de l'analogie avec la créosote.

CRÉOSOTE. $C^{28}H^{16}O^{4}$.

C^{28}	2100,00	77,77
H^{16}	200,00	7,40
O^{4}	400,00	14,83
	2700,00	100,00

Propriétés.

Ce corps, dont on doit la découverte à M. Reichenbach, est liquide, oléagineux, incolore ; son pouvoir réfringent est considérable ; sa saveur est brûlante et très caustique. Sa densité est 1,037 ; il bout à 200°. La créosote est insoluble dans l'eau, très soluble au contraire dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique ; elle est combustible et brûle à la manière des huiles essentielles. Elle dissout le soufre, le phosphore, le sélénium, les acides oxalique, citrique, tartrique, benzoïque, stéarique, divers sels métalliques, les résines et plusieurs matières colorantes.

Elle se combine avec la potasse et forme deux espèces de combinaisons qui ont été peu examinées ; on sait seulement qu'une de ces combinaisons est cristalline. Le brôme réagit sur la créosote et produit un composé cristallin qui a pour formule $C^{28}H^{8}Br^{8}O^{4}$.

Lorsqu'on fait agir, à une douce chaleur, un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse sur la créosote, il se forme diverses substances chlorées, dont l'étude est encore incomplète ; deux de ces composés ont pour formules :

$$C^{26}H^{6}Cl^{6}O^{6};$$
$$C^{26}H^{7}Cl^{5}O^{6}.$$

(M. Gorup.)

A chaud la créosote dissout plusieurs sels métalliques, tels que les chlorures de calcium et d'étain, les acétates de potasse, de soude, d'ammoniaque, de zinc, etc.; mais par le refroidissement ces sels se déposent à l'état cristallin.

La créosote colore en bleu les sels de peroxyde de fer (M. Deville); elle réduit l'azotate d'argent, les sels d'or, de mercure et de platine.

Quand on verse goutte à goutte de la créosote sur de l'oxyde d'argent récemment préparé, il se produit une réaction très vive souvent accompagnée d'explosion ; l'oxyde d'argent est réduit en partie, il se forme en outre de l'oxalate d'argent et différentes matières résineuses.

La propriété caractéristique de la créosote, celle qui lui a fait donner son nom, est de préserver les viandes de la putréfaction.

Préparation.

Pour obtenir la créosote, on distille le goudron de bois, jusqu'à ce que le résidu ait pris la consistance d'une masse poisseuse. Le liquide condensé dans le récipient est formé de plusieurs couches distinctes; la couche inférieure contient la créosote. Après l'avoir saturée par du carbonate de soude, on l'abandonne au repos ; une huile jaunâtre se rend à la surface ; on la décante, puis on la rectifie dans une cornue de verre ; les parties plus denses que l'eau seules sont recueillies et agitées ensuite avec une dissolution de potasse d'une densité égale à 1,12. La créosote se sépare de divers carbures d'hydrogène avec lesquels elle est mélangée, et se dissout dans la liqueur alcaline. La dissolution, enlevée par décantation, est maintenue quelque temps en ébullition au contact de l'air qui résinifie une substance étrangère dissoute par la potasse ; la liqueur est ensuite filtrée et additionnée d'acide sulfurique qui met la créosote en liberté.

La créosote ainsi obtenue n'est pas pure, il faut encore la distiller plusieurs fois avec de l'eau alcaline, la dissoudre dans la potasse, et après avoir séparé les carbures d'hydrogène insolubles, décomposer la dissolution alcaline par l'acide sulfurique. Ces opérations ayant été répétées jusqu'à ce que la créosote se dissolve dans la potasse sans laisser de résidu, on la distille une dernière fois à la température de 200°, puis on la dessèche sur du chlorure de calcium.

Usages.

On emploie la créosote contre la carie des dents, pour arrêter les hémorrhagies et dans le traitement de certains ulcères.

CORPS GRAS.

Avant les travaux si remarquables de M. Chevreul sur les corps gras, ces substances étaient à peine connues. On savait bien que plusieurs matières grasses produisaient des savons et des emplâtres, lorsqu'on les traitait par la potasse, la soude ou par l'oxyde de plomb. Scheele avait constaté, dans les produits de l'action de l'oxyde de plomb sur les huiles, l'existence d'une substance soluble, sucrée, qu'il désignait sous le nom de *principe doux des huiles ;* mais la théorie de la saponification était entièrement inconnue.

Vers l'année 1813, M. Chevreul publia sur les corps gras neutres et les produits qui se forment dans la saponification, une série de travaux qui jetèrent le plus grand jour sur cette question. Il démontra que les matières grasses connues sous le nom d'*huiles*, *beurres*, *graisses*, *suifs*, étaient formées, à part un très petit nombre d'exceptions, par un mélange de principes immédiats qu'il décrivit sous les noms de *stéarine*, de *margarine*, d'*oléine*, de *butyrine*, de *caprine*, de *caproïne* et de *phocénine ;* que ces principes immédiats se dédoublaient, sous l'influence des alcalis, en principe doux des huiles, ou *glycérine*, et en acides gras particuliers : qu'ainsi la stéarine produisait de la glycérine et de l'acide stéarique, l'oléine de la glycérine et de l'*acide oléique*, etc.; et il fit remarquer que si dans la saponification il se formait des mélanges d'acides différents, c'est que les corps neutres soumis à l'action des bases étaient eux-mêmes des mélanges de margarine, d'oléine, de butyrine, etc.

Dès l'origine de ses travaux, M. Chevreul avait assimilé les huiles et les graisses aux éthers ; il avait constaté que la saponification pouvait avoir lieu dans le vide, sans dégagement comme sans absorption de gaz, et qu'elle consistait uniquement dans la fixation des éléments de l'eau sur la matière grasse qui se dédoublait alors en glycérine et en acide gras.

Il ne se borna pas à faire connaître les phénomènes généraux de la saponification ; il décrivit aussi avec le plus grand soin les propriétés de la plupart des corps gras neutres ou acides. Les recherches qui ont été entreprises dans ces derniers temps sur les corps gras n'ont fait que confirmer l'exactitude des beaux travaux de M. Chevreul.

On est parvenu, en effet, non-seulement à reproduire la plupart des corps gras neutres en unissant directement la glycérine aux divers acides gras, mais encore à préparer un grand nombre de corps gras nouveaux, en combinant la glycérine avec différents acides minéraux et organiques (M. Berthelot).

Voici la liste des principaux corps gras et de quelques-uns de leurs dérivés :

Stéarine.	$C^{71}H^{70}O^{8}$.
Margarine	»
Oléine	»
Acide stéarique.	$C^{68}H^{66}O^{5},2HO$.
Acide margarique.	$C^{34}H^{33}O^{3},HO$.
Acide oléique.	$C^{36}H^{33}O^{3},HO$.
Acide sébacique	$C^{10}H^{8}O^{3},HO$.
Acide subérique	$C^{8}H^{6}O^{3},HO$.
Acide succinique.	$C^{8}H^{3}O^{5},3HO$.
Acide pimélique	$C^{14}H^{10}O^{6},2HO$.
Acide adipique.	$C^{10}H^{9}O^{3},HO$.
Acide lipique.	$C^{10}H^{6}O^{6},2HO$.
Acide azoléique	$C^{14}H^{14}O^{4}$.
Acide élaïdique.	$C^{72}H^{66}O^{5},2HO$.
Glycérine.	$C^{6}H^{8}O^{6}$.
Acide phosphoglycérique. . .	$C^{6}H^{7}O^{5},PhO^{5},HO$.
Acroléine.	$C^{6}H^{4}O^{2}$.
Acide acroléique	$C^{6}H^{3}O^{3},HO$.
Huile d'olive	»
Acide métamargarique. . . .	$C^{34}H^{33}O^{3},(HO)^{1\frac{1}{3}}$
Acide méta-oléique.	$C^{36}H^{34}O^{4},HO$.
Acide hydromargaritique. . .	$C^{34}H^{35}O^{5},HO$.
Acide hydroléique.	$C^{36}H^{34}O^{4},HO$.
Acide hydromargarique . . .	$C^{34}H^{34}O^{4},HO$.
Huile de lin	»
Acide linoléique	$C^{46}H^{38}O^{5},HO$.
Huile de ben.	»
Acide bénique	$C^{30}H^{29}O^{3},HO$.
Acide moringique	$C^{30}H^{27}O^{3},HO$.
Huile de ricin	»
Acide ricinoléique	$C^{38}H^{35}O^{5},HO$.
Acide œnanthylique.	$C^{14}H^{13}O^{3},HO$.
Palmine.	»
Acide palmique.	$C^{34}H^{32}O^{5},HO$.
Palmitine.	»
Acide palmitique.	$C^{32}H^{31}O^{3},HO$.
Beurre de coco.	»
Laurostéarine.	»
Acide laurostéarique	$C^{24}H^{23}O^{3},HO$.
Myristine.	»
Acide myristique.	$C^{28}H^{27}O^{3},HO$.
Beurre de cacao	»
Acide anamirtique	$C^{35}H^{34}O^{3},HO$.
Acide œnanthique	$C^{14}H^{13}O^{2},HO$.
Acide pélargonique anhydre .	$C^{18}H^{17}O^{3}$.

Acide pélargonique hydraté .	$C^{18}H^{17}O^{3},HO$.
Graisse humaine	»
Suif.	»
Beurre	»
Acide caproïque anhydre. . .	$C^{12}H^{11}O^{3}$.
Acide caproïque hydraté. . .	$C^{12}H^{11}O^{3},HO$.
Acide caprique.	$C^{20}H^{19}O^{3},HO$.
Acide caprylique anhydre . .	$C^{16}H^{15}O^{3}$.
Acide caprylique hydraté. . .	$C^{16}H^{15}O^{3},HO$.
Acide vaccinique	$C^{20}H^{19}O^{5},HO$.
Acide butyrique anhydre. . .	$C^{8}H^{7}O^{3}$.
Acide butyrique hydraté. . .	$C^{8}H^{7}O^{3},HO$.
Butyrine	»
Cétine.	$C^{64}H^{64}O^{4}$.
Éthal.	$C^{33}H^{33}O,HO$.
Phocénine	»
Acide phocénique.	$C^{10}H^{7}O^{3},HO$.
Acide bogique	$C^{33}H^{32}O^{3},HO$.
Acide cérotique.	$C^{54}H^{53}O^{3},HO$.
Myricine	$C^{92}H^{92}O^{4}$
Céroléine.	»
Cire de Chine	$C^{108}H^{108}O^{4}$.
Cérotine	$C^{54}H^{56}O^{2}$.
Cérotène	$C^{54}H^{54}$.
Cérosie.	$C^{48}H^{48}O^{2}$.
Acide cérosique.	$C^{48}H^{48}O^{3}$.
Cire de myrica.	»
Cire de carnauba.	»
Cire d'aucuba.	»
Subérine	»
Acide cérébrique.	»
Acide oléophosphorique . . .	»

STÉARINE. $C^{71}H^{70}O^{8}$.

C^{71}.	5325,00	76,07
H^{70}	875,00	12,50
O^{8}.	800,00	11,43
	7000,00	100,00

Propriétés.

La stéarine est blanche, inodore, insipide, très combustible et insoluble dans l'eau. L'alcool bouillant en dissout environ le septième de son

poids et en laisse déposer la plus grande partie par le refroidissement. Elle est beaucoup plus soluble dans l'éther bouillant ; mais ce liquide, lorsqu'il est froid, n'en retient en dissolution qu'une proportion très faible.

Dans les conditions ordinaires, la stéarine fond à 62° ; mais ce point de fusion peut varier d'une manière remarquable :

1° La stéarine, chauffée à 2° seulement au-dessus de son point de fusion, se concrète par le refroidissement à la température de 61°.

2° Portée à la température de 66°, puis abandonnée au refroidissement, la stéarine se solidifie déjà à 51° et peut alors fondre à 53° ; si après avoir laissé prendre en masse une stéarine fusible à 53°, on cherche à la liquéfier par l'action de la chaleur, il faut employer de nouveau une température de 63°.

3° La stéarine, qui a été chauffée à 2° au-dessus de son point de fusion et qui s'est solidifiée à 61°, n'entre plus en fusion qu'à 66°,5.

On peut donc admettre que la stéarine se présente sous trois modifications physiques distinctes : une modification α, fusible à 51° ; une modification β, qui fond à 63°; et une modification γ qui se liquéfie à 66°,5. Du reste, cette division semble justifiée par les différences qui existent entre les densités des trois modifications :

Température au moment de l'expérience.	Densités des trois modifications		
	α.	β.	γ.
15°.	0,986	1,010	1,017

(M. Duffy.)

Soumise à la distillation, la stéarine se décompose en produisant de l'acide margarique, de la margarone et divers carbures d'hydrogène. Elle ne laisse qu'un très léger résidu de charbon.

Le chlore et le brôme attaquent la stéarine et donnent naissance à des composés chlorés ou bromés dérivés par substitution (M. Lefort).

Les bases, et particulièrement la potasse, la soude et la chaux, décomposent la stéarine, en présence de l'eau et à l'aide d'une ébullition prolongée. Cette réaction, connue sous le nom de *saponification*, produit de la glycérine hydratée et un stéarate alcalin : le poids de l'acide stéarique libre, après son élimination du savon par un acide, ajouté à celui de la glycérine, surpasse d'une proportion notable le poids de la matière grasse soumise à l'action de l'alcali hydraté. Cette augmentation de poids se manifeste dans la saponification de toutes les matières grasses neutres. Ainsi 100 parties de stéarine donnent 102,6 parties d'un mélange qui contient 94,6 d'acide stéarique et 8 parties de glycérine. L'augmentation de poids est due à la fixation des éléments de l'eau (M. Chevreul).

La saponification de la stéarine peut être représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{C^{68}H^{66}O^5,C^3H^4O^3}_{\text{Stéarine.}} + 2HO = \underbrace{C^{68}H^{66}O^5,2HO}_{\text{Acide stéarique hydraté.}} + \underbrace{C^3H^4O^3}_{\text{Glycérine.}}.$$

Mais comme l'acide stéarique est bibasique, on pourrait considérer la stéarine elle-même comme un stéarate dans lequel 2 équivalents de base sont remplacés par 1 équivalent de glycérine anhydre $C^3H^3O^2$ et par 1 équivalent d'eau HO. La stéarine $C^{68}H^{66}O^5,C^3H^3O^2,HO$ viendrait donc se placer à côté des éthers composés et de l'éther stéarique même. En représentant l'acide stéarique par ST, on aurait :

La stéarine	$C^3H^3O^2,HO,ST$.
L'éther stéarique	C^4H^5O,HO,ST.
Le stéarate de méthylène. . .	C^2H^3O,HO,ST.
Les stéarates acides.	MO,HO,ST.

Dans cette hypothèse, les alcalis agiraient sur la stéarine en s'emparant de l'acide anhydre qu'elle contient et en hydratant la glycérine. Le savon, décomposé ensuite par un acide, donnerait 1 équivalent d'acide stéarique hydraté : $C^{68}H^{66}O^5,2HO$.

En résumé, la saponification de la stéarine, en supposant qu'elle pût s'effectuer par la simple action de l'eau, devrait être exprimée par l'équation suivante, dans laquelle ST représente 1 équivalent d'acide stéarique anhydre $C^{68}H^{66}O^5$, et GL 1 équivalent de glycérine également anhydre $C^3H^3O^2$:

$$\underbrace{ST,GL + HO}_{\text{Stéarine.}} + 2HO = \underbrace{ST,2HO}_{\text{Acide stéarique hydraté.}} + \underbrace{GL,HO}_{\text{Glycérine.}}.$$

Il reste encore quelque incertitude sur la véritable formule qu'il convient de donner à la stéarine et sur la proportion exacte d'eau qui s'ajoute à cette substance ; car en supposant, comme nous l'avons fait dans les deux hypothèses précédentes, que chaque équivalent de stéarine $C^{71}H^{70}O^8$ absorbe les éléments de 2 équivalents d'eau, l'augmentation de poids produite par la saponification de la stéarine est notablement plus grande que celle indiquée par M. Chevreul.

La stéarine peut se comporter, dans quelques cas, comme un acide faible (Liebig et Pelouze). Lorsqu'on la traite en effet par du carbonate de potasse, elle forme une combinaison qui a été nommée *stéaro-glycérate de potasse*. La stéarine pourrait être également considérée comme une espèce d'acide vinique dans lequel la glycérine joue le rôle d'alcool ;

nous démontrerons en effet que dans beaucoup de réactions la glycérine se comporte comme un alcool.

Extraction. — Production artificielle.

La stéarine existe dans presque toutes les graisses solides et dans plusieurs huiles végétales. Sa proportion dans les corps gras est d'autant plus considérable que leur consistance est plus grande et leur point de fusion plus élevé. On retire ordinairement la stéarine du suif de mouton.

Il suffit de chauffer le suif avec 8 à 10 fois son volume d'éther ; ce liquide retient en dissolution la margarine et l'oléine, et laisse précipiter des cristaux nacrés de stéarine, encore impurs. Ces cristaux, fortement comprimés dans du papier non collé, sont redissous dans l'éther jusqu'à ce que leur point de fusion soit devenu constant.

Il serait à désirer qu'on pût extraire facilement la stéarine du suif, car sa grande ressemblance avec la cire permet de croire qu'elle serait propre à la fabrication des bougies ; on a proposé dans ce but de traiter le suif par l'essence de térébenthine qui dissout l'oléine et laisse la stéarine que l'on peut ensuite comprimer. Mais cette opération n'a pu jusqu'à présent être exécutée en grand avec économie.

On produit artificiellement la stéarine en chauffant à 270°, pendant trois heures, la *monostéarine* (combinaison d'acide stéarique et de glycérine dont nous parlerons plus loin) avec 15 à 20 fois son poids d'acide stéarique.

La stéarine ainsi obtenue est purifiée comme la monostéarine par la chaux et l'éther (M. Berthelot).

MARGARINE.

Propriétés.

La margarine cristallise en écailles micacées. Elle ressemble à la stéarine, mais elle en diffère par son point de fusion, qui est à 47°.

100 parties d'alcool anhydre et bouillant dissolvent 2,5 parties de margarine, et les déposent en presque totalité par le refroidissement.

Le chlore et le brôme, en agissant sur la margarine, donnent naissance à des corps chlorés ou bromés dérivés par substitution (M. Lefort).

La margarine se saponifie, comme la stéarine, sous l'influence des alcalis et des oxydes métalliques, et se transforme en glycérine et en acide margarique.

Il est impossible de représenter par une équation la saponification de

la margarine, cette substance n'ayant pas été jusqu'à présent obtenue dans un état de pureté absolue. Toutefois, en examinant le dédoublement que la margarine subit dans ces circonstances, et en constatant que l'union directe de la glycérine avec l'acide margarique produit un corps gras à peu près identique avec la margarine, on peut considérer ce principe immédiat comme une combinaison d'acide margarique anhydre avec la glycérine.

Extraction — Production artificielle.

La margarine se trouve dans la graisse humaine, dans l'huile d'olive, et dans la plupart des matières grasses. Elle est ordinairement mélangée avec l'oléine et la stéarine ; on la rencontre souvent combinée avec l'oléine (MM. Boudet et Pelouze).

Pour obtenir la margarine, il suffit de traiter la graisse humaine par l'alcool bouillant : la margarine se précipite en écailles micacées ; on la purifie par plusieurs cristallisations.

L'huile d'olive est d'un emploi avantageux dans la préparation de la margarine : on refroidit l'huile d'olive à + 4°, et lorsqu'elle est congelée, on la soumet à l'action de la presse. La matière exprimée est ensuite fondue à une douce chaleur, refroidie lentement, afin qu'elle se dépose en grains d'une certaine dimension, puis comprimée de nouveau à la température de 12° à 15°. La masse solide (résidu de cette dernière opération) est de la margarine à peu près pure. On achève de la purifier en la faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

Le beurre et la graisse d'oie, soumis à la pression et à des cristallisations répétées dans l'alcool éthéré, donnent aussi de la margarine pure (M. Broméis).

On produit artificiellement la margarine en chauffant à 270°, pendant quelques heures, la *monomargarine* (combinaison d'acide margarique et de glycérine) avec un excès d'acide margarique (M. Berthelot).

OLÉINE.

Propriétés.

Cette substance est légèrement jaunâtre ; elle est décolorée par la lumière directe du soleil ; elle reste encore liquide lorsqu'on l'expose à une température de 0°. Elle absorbe l'oxygène de l'air en dégageant de l'acide carbonique ; dans ce cas, elle se résinifie en partie. Cette propriété de l'oléine présente un inconvénient quand on l'emploie dans

l'horlogerie : c'est elle qui force à changer les huiles d'une montre au bout d'un certain temps.

L'oléine est décomposée par la distillation et donne des produits que nous examinerons plus loin ; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et soluble en toutes proportions dans l'éther.

Comme les deux corps gras précédents, l'oléine peut se saponifier sous l'influence des alcalis et se transformer en glycérine et en un acide gras liquide, l'*acide oléique* (Chevreul). Il est impossible de donner la formule exacte de l'oléine, car cette substance n'est pas connue dans un état absolu de pureté.

L'acide azoteux convertit l'oléine en élaïdine.

Le chlore et le brôme attaquent l'oléine et donnent naissance à des corps chlorés et bromés dérivés par substitution (M. Lefort).

L'oléine, mélangée dans des proportions différentes avec la margarine et la stéarine, produit une grande partie des corps gras d'origine végétale ou animale. Il ne faudrait pas croire cependant que tous les corps gras fussent uniquement formés de stéarine, de margarine et d'oléine ; nous prouverons, au contraire, que quelques substances grasses contiennent des oléines et des stéarines particulières, c'est-à-dire des matières liquides et solides différentes de celles que nous venons d'examiner.

Extraction.

L'oléine existe dans les huiles et dans les graisses en proportions variables ; elle prédomine dans les huiles; elle est peu abondante dans les graisses solides. Sa purification est fort difficile ; on l'opère cependant en traitant les graisses par de l'alcool bouillant qui abandonne par le refroidissement la stéarine et la margarine, et qui retient l'oléine qu'on peut obtenir par l'évaporation de l'alcool. On obtient encore l'oléine en comprimant les graisses refroidies, par du papier non collé qui enlève l'oléine que l'on retire ensuite au moyen de l'alcool.

On a proposé, pour préparer l'oléine parfaitement pure, de traiter l'huile d'olive par une lessive de soude d'une moyenne concentration, et de faire bouillir le mélange pendant vingt-quatre heures : dans cette circonstance, la margarine et la stéarine sont seules saponifiées, et l'oléine reste à l'état de pureté.

L'acide oléique forme avec la glycérine trois combinaisons particulières qui présentent plusieurs des propriétés de l'oléine (M. Berthelot).

Nous parlerons maintenant des produits de la saponification de la stéarine, de la margarine et de l'oléine.

ACIDE STÉARIQUE. $C^{68}H^{66}O^{5},2HO$.

C^{68}	5100,00	76,69
H^{66}	825,00	12,40
O^{5}	500,00	7,51
$(HO)^{2}$	225,00	3,40
	6650,00	100,00

Propriétés.

L'acide stéarique est blanc; il cristallise par fusion en aiguilles brillantes, solubles en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Son point de fusion ou de solidification est à 70° (Chevreul). Cet acide n'a ni saveur ni odeur; il rougit faiblement la teinture de tournesol; il est combustible et brûle avec une flamme blanche et éclairante. L'acide stéarique constitue en grande partie les bougies stéariques. Il est peu volatil; lorsqu'on le distille, il se décompose en acide margarique, en margarone, en acide carbonique et en un carbure d'hydrogène isomérique avec le gaz oléfiant. L'acide azotique le transforme en acides margarique, succinique et subérique. Nous parlerons plus loin de ces acides.

Quand on distille l'acide stéarique avec le quart de son poids de chaux vive en poudre, on obtient un corps gras particulier, la *stéarone*, qui présente une grande analogie avec la margarone et la palmitone.

La stéarone fond à 86°. Elle est moins soluble dans l'eau et dans l'éther que la margarone. Elle brûle avec une flamme éclairante.

La stéarone paraît avoir pour formule : $C^{56}H^{56}O^{2}$ (M. Rowney).

(M. Bussy.)

Préparation.

L'acide stéarique se produit par la saponification de la stéarine pure, à l'aide de la potasse; on décompose ensuite le stéarate alcalin au moyen d'un acide : l'acide stéarique, qui est insoluble dans l'eau, se précipite, et on le purifie par des cristallisations dans l'alcool.

STÉARATES.

L'acide stéarique est bibasique : il produit avec les bases deux séries de sels qui peuvent être représentées d'une manière générale par MO, $HO,C^{68}H^{66}O^{5}$ et $(MO)^{2},C^{68}H^{66}O^{5}$.

Les stéarates neutres à base d'alcali se dissolvent dans une petite quantité d'eau et dans l'alcool; les autres stéarates sont insolubles.

La dissolution aqueuse des stéarates neutres se trouble quand on l'étend d'eau, et dépose des paillettes brillantes de bistéarate.

L'eau chargée de sels ne dissout pas les stéarates neutres. Nous verrons plus loin le parti qu'on a tiré de cette propriété dans l'industrie.

L'éther enlève aux bistéarates la moitié de leur acide, et les convertit en sels neutres.

Les stéarates, soumis à l'action de la chaleur, entrent d'abord en fusion, puis se décomposent en dégageant divers carbures d'hydrogène huileux, et en laissant un résidu charbonneux, qui renferme la base, soit à l'état de liberté, soit réduite, soit combinée avec de l'acide carbonique.

Parmi les divers stéarates, les sels à base d'alcali présentent seuls de l'intérêt. Nous les examinerons avec détail, nous contentant d'indiquer les formules, les caractères principaux et le mode de production des autres stéarates.

Stéarate neutre de potasse. $(KO)^2,C^{68}H^{66}O^5$. — Le stéarate neutre de potasse est très soluble dans l'eau pure ; sa réaction est alcaline. Un excès de potasse ou de soude le précipite de sa dissolution : lorsqu'on le met en contact avec du chlorure de sodium, il est décomposé ; il se forme dans ce cas un savon de soude qui devient insoluble dans l'eau saturée de sel marin. On met quelquefois cette propriété à profit dans la fabrication des savons, pour transformer un savon de potasse en savon de soude.

On doit à M. Chevreul des observations du plus grand intérêt sur l'action que l'eau exerce sur le stéarate de potasse. Lorsqu'on traite le stéarate neutre de potasse par 1000 parties d'eau bouillante ou 5000 parties d'eau froide, on le décompose en potasse et en bisel qui se précipite et qui a pour formule $KO,HO,C^{68}H^{66}O^5$.

Ce dernier sel, traité par 100 parties d'eau bouillante, se décompose lui-même en stéarate neutre de potasse qui reste en dissolution, et en un autre stéarate acide qui a pour formule $KO,(C^{68}H^{66}O^5)^2,3HO$.

M. Chevreul a généralisé ces observations et a prouvé que lorsqu'un sel est formé par la combinaison d'une base soluble dans l'eau et d'un acide insoluble, l'eau peut décomposer le sel et donner naissance à un sel acide qui se précipite : la base reste en dissolution.

On prépare le stéarate neutre de potasse en faisant dissoudre un mélange formé de parties égales d'acide stéarique et d'hydrate de potasse dans 10 parties d'eau ; le sel se précipite sous une forme gélatineuse : pour le purifier, on le lave avec de l'alcool froid.

Stéarate neutre de soude. $(NaO)^2,C^{68}H^{66}O^5$. — Le stéarate neutre de soude se prépare comme le stéarate neutre de potasse, avec lequel il présente une grande analogie : 2000 parties d'eau peuvent aussi le décomposer en sel acide ; il est précipité de sa dissolution par le sel

marin : on tire un grand parti de cette propriété dans la fabrication des savons. Elle permet d'enlever aux savons l'excès d'alcali qu'ils pourraient contenir.

Stéarate neutre d'ammoniaque. — Ce sel est blanc, et à peu près inodore ; sa saveur est alcaline. On peut le sublimer dans une atmosphère de gaz ammoniac.

Le stéarate neutre d'ammoniaque, abandonné au contact de l'air, laisse dégager de l'ammoniaque, et se convertit en bistéarate.

Le même sel acide se produit quand on étend d'eau bouillante une dissolution chaude de stéarate neutre.

Pour obtenir le stéarate neutre d'ammoniaque, on abandonne de l'acide stéarique dans un vase rempli de gaz ammoniac, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption.

On peut aussi placer l'acide stéarique dans une dissolution aqueuse de gaz ammoniac : ce sel se forme sans que l'acide stéarique change d'aspect.

TABLEAU INDIQUANT LES NOMS, LES FORMULES, LES CARACTÈRES PRINCIPAUX ET LE MODE DE PRODUCTION DES STÉARATES INSOLUBLES.

NOMS DES SELS.	CARACTÈRES PRINCIPAUX.	PRÉPARATION.
Stéarate neutre de baryte. $(BaO)^2,C^{68}H^{66}O^5$.	Ce sel présente l'aspect d'une poudre cristalline blanche; il est décomposable par l'action de la chaleur.	On le prépare en versant une dissolution alcoolique bouillante d'acide stéarique dans une dissolution aqueuse et chaude d'acétate de baryte, ou bien en précipitant à chaud le stéarate de soude par le chlorure de baryum.
Stéarate neutre de strontiane. $(StO)^2,C^{68}H^{66}O^5$.	Le stéarate de strontiane est analogue au précédent.	On le produit par double décomposition.
Stéarate neutre de chaux. $(CaO)^2,C^{68}H^{66}O^5$.	. . . . .	Ce sel se forme quand on verse un sel de chaux en dissolution dans une dissolution alcoolique de stéarate neutre de potasse.
Stéarate neutre de magnésie. $(MgO)^2,C^{68}H^{66}O^5$	Ce sel est blanc, fusible, soluble dans l'alcool bouillant, qui le dépose, par le refroidissement, sous la forme de paillettes.	Le stéarate neutre de magnésie se prépare en précipitant le stéarate neutre de soude par le sulfate de magnésie.

NOMS DES SELS.	CARACTÈRES PRINCIPAUX.	PRÉPARATION.
Stéarate neutre de plomb. $(PbO)^2,C^{68}H^{66}O^5$.	Le stéarate neutre de plomb est blanc, amorphe, très dense, fusible vers 125°, peu soluble dans l'alcool et l'éther, très soluble à chaud dans l'essence de térébenthine qui le dépose, par le refroidissement, sous la forme d'une gelée transparente.	On le produit en versant une dissolution d'acétate de plomb légèrement additionnée d'acide acétique dans une dissolution de stéarate de soude.
Bistéarate de plomb. $PbO,HO,C^{68}H^{66}O^5$ . . .	Ce sel offre l'aspect d'une masse radiée, d'un gris clair, qui est fusible entre 95° et 100°, soluble en partie dans l'alcool, décomposable par l'éther qui lui enlève une portion de son acide.	Le bistéarate de plomb se prépare en fondant 100 parties d'acide stéarique avec 21 parties d'oxyde de plomb parfaitement pulvérisé.
Stéarate basique de plomb. $(PbO)^4,C^{68}H^{66}O^5$.	Ce sel est amorphe, transparent, dur et très fusible.	On le produit en faisant digérer, à l'abri du contact de l'air, de l'acide stéarique dans une dissolution bouillante de sous-acétate de plomb.
Stéarate neutre d'argent. $(AgO)^2,C^{68}H^{66}O^5$. .	Le stéarate d'argent est blanc.	Pour l'obtenir, on verse une dissolution d'azotate d'argent dans une dissolution de stéarate neutre de potasse ou de soude.
Stéarate neutre de protoxyde de mercure. .	Ce sel est grenu, d'un blanc grisâtre, fusible, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther.	Il se précipite lorsqu'on mélange deux dissolutions, l'une de stéarate de potasse et l'autre d'azotate de protoxyde de mercure.
Stéarate neutre de bi-oxyde de mercure. . .	Le stéarate de bi-oxyde de mercure est blanc, pulvérulent et très mou.	On le prépare en précipitant l'azotate de bi-oxyde de mercure par le stéarate de potasse.

ÉTHER STÉARIQUE. $C^{72}H^{72}O^{7} = C^{4}H^{5}O,HO,C^{68}H^{66}O^{5}$.

C^{72}	5400,00	77,14
H^{72}	900,00	12,85
O^{7}	700,00	10,10
	7000,00	100,00

L'éther stéarique est incolore, solide et cristallisable ; il entre en fusion à 30°. Sa composition est fort remarquable, et confirme l'équivalent de l'acide stéarique ; il a pour formule $C^{4}H^{5}O,HO,C^{68}H^{66}O^{5}$. On voit que cet éther peut être considéré comme un stéarate dans lequel l'acide est saturé à la fois par l'éther et l'eau.

Les alcalis hydratés décomposent l'éther stéarique en alcool et en acide stéarique pur, qui conserve son point de fusion à 70°.

On obtient l'éther stéarique en faisant passer jusqu'à saturation complète un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution d'acide stéarique dans l'alcool absolu. On chauffe ensuite le mélange et on l'agite avec de l'eau chaude, qui en sépare l'éther stéarique.

Le véritable éther stéarique neutre, qui aurait pour formule $(C^{4}H^{5}O)^{2}$, $C^{68}H^{66}O^{5}$, n'a pas été obtenu jusqu'à présent. (M. Lassaigne.)

STÉARATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{70}H^{70}O^{7} = C^{2}H^{3}O,HO,C^{68}H^{66}O^{5}$.

C^{70}	5250,00	76,92
H^{70}	875,00	12,82
O^{7}	700,00	10,26
	6825,00	100,00

Le stéarate de méthylène, ou éther stéarique de l'esprit de bois, est cristallin, fusible à 85° et insoluble dans l'eau. On le prépare en faisant digérer pendant une demi-heure environ 1 partie d'acide stéarique, 2 parties d'esprit de bois, et 2 parties d'acide sulfurique concentré ; il vient nager à la surface du mélange. (M. Lassaigne.)

STÉARATE D'AMYLÈNE. $C^{78}H^{78}O^{7} = C^{10}H^{11}O,HO,C^{68}H^{66}O^{5}$.

C^{78}	5850,00	77,74
H^{78}	975,00	12,95
O^{7}	700,00	9,31
	7525,00	100,00

Le stéarate d'amylène, ou éther stéarique de l'huile de pomme de terre, présente l'aspect d'une masse gluante et translucide, qui est fusible à 25°,5, très soluble dans l'alcool et l'éther bouillants.

Cet éther, traité par une dissolution alcoolique de potasse, se dédouble en alcool amylique et en acide stéarique pur.

On prépare le stéarate d'amylène en saturant par le gaz acide chlorhydrique une dissolution d'acide stéarique dans l'alcool amylique.

(M. Duffy.)

COMBINAISONS DE L'ACIDE STÉARIQUE AVEC LA GLYCÉRINE.

L'acide stéarique pur, fusible à 70°, forme avec la glycérine trois combinaisons particulières :

La monostéarine.	$C^{41}H^{42}O^{8}$ (1).
La distéarine	$C^{78}H^{78}O^{12}$.
Et la tristéarine	$C^{144}H^{110}O^{12}$.

Cette dernière combinaison est identique avec la stéarine naturelle.

La *monostéarine* se présente en grains arrondis produits par la réunion de fines aiguilles microscopiques. Cette substance est très peu soluble dans l'éther. Elle fond à 61° et se solidifie à 60° en une masse dure et cassante comme de la cire. Elle distille sans altération dans le vide barométrique. Chauffée à l'air, elle commence à se volatiliser, puis elle se décompose en répandant l'odeur caractéristique de l'acroléine. Elle est combustible et brûle avec une flamme blanche, très éclairante.

L'oxyde de plomb saponifie la monostéarine en quelques heures à la température de 100°, et régénère l'acide stéarique et la glycérine. Le même dédoublement s'opère quand on chauffe à 100°, pendant cent six heures, la monostéarine en présence de l'acide chlorhydrique.

Dans les mêmes conditions l'acide acétique ne fait éprouver aucune altération à la monostéarine.

On prépare la monostéarine en chauffant à 200°, pendant trente-six heures, dans un tube de verre scellé à la lampe, des poids égaux de glycérine et d'acide stéarique. Ces deux corps ne paraissent pas se combiner, et forment, après le refroidissement du tube, deux couches distinctes, au-dessus desquelles nage la monostéarine produite.

La monostéarine ainsi obtenue renferme ordinairement de l'acide stéarique. Pour la purifier, on la maintient pendant un quart d'heure à 100° en présence d'une petite quantité d'éther et de chaux éteinte, qui forme avec l'acide stéarique en excès un sel insoluble. En traitant alors la masse par l'éther bouillant, on en extrait la monostéarine, qui se dépose à l'état cristallin par le refroidissement.

(1) Nous conservons pour tous les corps gras obtenus par M. Berthelot les formules adoptées par ce chimiste.

La *distéarine* se présente en lamelles obliques aplaties, qui fondent à 58°, et se solidifient à 55° en une masse semblable à de la cire. Cette substance donne de l'acroléine lorsqu'on la chauffe au contact de l'air. Elle se dédouble à 100°, sous l'influence de l'oxyde de plomb, en acide stéarique et en glycérine.

On obtient la distéarine :

1° En chauffant à 100°, pendant cent quatorze heures, un mélange formé de parties égales de glycérine et d'acide stéarique.

2° En maintenant pendant sept heures le même mélange à la température de 275°.

3° En chauffant à 260°, pendant trois heures, 1 partie de monostéarine avec 3 parties d'acide stéarique.

4° En faisant réagir pendant vingt-deux heures, à la température de 200°, la stéarine naturelle sur un excès de glycérine.

Préparée par l'un ou l'autre de ces divers procédés, la distéarine doit, comme la monostéarine, être purifiée par l'éther et la chaux.

La *tristéarine* est identique avec la stéarine naturelle (M. Berthelot).

ACIDE MARGARIQUE. $C^{34}H^{33}O^{3},HO$.

C^{34}	2550,00	75,55
H^{33}	412,50	12,22
O^{3}	300,00	8,88
HO	112,50	3,35
	3375,00	100,00

Il existe une relation fort remarquable entre l'acide stéarique et margarique : si l'on double en effet la formule de l'acide margarique, elle devient $C^{68}H^{66}O^{6},2HO$. On voit qu'elle ne diffère que par 1 équivalent d'oxygène de l'acide stéarique $C^{68}H^{66}O^{5},2HO$.

Propriétés.

L'acide margarique ressemble, sous beaucoup de rapports, à l'acide stéarique ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; il fond à 60°. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il se volatilise, mais une petite partie se décompose toujours, et l'acide distillé est mêlé d'un peu de margarone.

D'après un travail récent, publié par M. Heintz, et dont voici le résumé, l'acide margarique ne serait qu'un mélange ou une combinaison d'acide stéarique et d'acide palmitique :

1° Quand on fait cristalliser l'acide margarique à plusieurs reprises

dans l'alcool, on finit par obtenir de l'acide palmitique pur, fusible à 62°.

2° On arrive, au moyen de précipitations incomplètes par l'acétate de baryte, à dédoubler l'acide margarique en acide stéarique et en acide palmitique.

3° Enfin, si l'on fond un mélange formé de 10 parties d'acide stéarique et de 1 partie d'acide palmitique, on obtient par le refroidissement une masse cristalline qui présente l'aspect et le point de fusion de l'acide margarique, quoique les deux acides employés ne fondent qu'à une température supérieure, 62° et 70°.

Préparation.

On prépare l'acide margarique par différents procédés :

1° En traitant l'acide stéarique par l'acide azotique à 32° de Baumé, on obtient des cristaux qui, purifiés par l'alcool, peuvent être considérés comme de l'acide margarique pur.

2° En soumettant l'acide stéarique à la distillation, on obtient une masse cristalline qui contient de l'acide margarique; on purifie ordinairement cet acide en le faisant entrer dans des combinaisons salines.

3° On obtient encore l'acide margarique en précipitant par un sel de plomb un savon d'huile d'olive, qui peut être considéré comme un mélange de margarate et d'oléate alcalin : il se forme par double décomposition de l'oléate et du margarate de plomb.

En épuisant ces deux sels par l'éther, on n'enlève que l'oléate de plomb; on retire ensuite l'acide margarique du margarate de plomb.

4° On peut obtenir l'acide margarique par la transformation du margarate et du stéarate neutre de potasse en bisels; on traite ensuite les deux sels acides par l'alcool, qui dissout mieux le bimargarate que le bistéarate de potasse.

MARGARATES.

L'acide margarique étant monobasique, les margarates neutres ont pour formule générale $MO,C^{34}H^{33}O^{3}$.

La composition des margarates acides est représentée par $MO,(C^{34}H^{33}O^{3})^{2}$.

Les margarates neutres à base d'alcali sont solubles dans une petite quantité d'eau, dans l'alcool, et peu solubles dans l'éther. Un excès d'eau les transforme en margarates acides.

Les autres sels formés par l'acide margarique sont insolubles dans l'eau, dans l'éther, et à peu près tous dans l'alcool.

On trouvera réunis dans le tableau suivant les formules, les caractères principaux et le mode de production des margarates les plus connus :

TABLEAU INDIQUANT LES NOMS, LES FORMULES, LES CARACTÈRES PRINCIPAUX ET LE MODE DE PRODUCTION DES MARGARATES LES MIEUX CONNUS.

NOMS DES SELS.	CARACTÈRES PRINCIPAUX.	PRÉPARATION.
Margarate neutre de potasse. $KO,C^{34}H^{33}O^{3}$.	Ce sel est blanc, grenu, mou, soluble dans l'alcool bouillant qui le dépose, par le refroidissement, en paillettes ténues, d'un éclat nacré. Lorsqu'on cherche à le faire dissoudre dans un excès d'eau, il se décompose en potasse et en un sel acide.	Pour l'obtenir, on dissout 1 partie d'acide margarique et 1 partie de potasse dans 10 parties d'eau.
Bimargarate de potasse. $KO,(C^{34}H^{33}O^{3})^{2}$. . .	Le bimargarate de potasse forme des paillettes brillantes qui sont solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau.	On le prépare en dissolvant le margarate neutre de potasse dans 20 parties d'eau bouillante, et en ajoutant ensuite 1000 parties d'eau dans la dissolution.
Margarate neutre de soude. $NaO,C^{34}H^{33}O^{3}$. .	Ce sel présente l'aspect de paillettes brillantes qui sont fusibles, solubles dans l'alcool bouillant et dans une petite quantité d'eau. Un excès d'eau le transforme en bisel.	On l'obtient comme le sel de potasse correspondant.
Bimargarate de soude. $NaO,(C^{34}H^{33}O^{3})^{2}$. . .	Le bimargarate de soude est cristallin, fusible, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.	Ce sel se produit dans les mêmes conditions que le bimargarate de potasse.
Margarate neutre d'ammoniaque. . . . . $AzH^{3},HO,C^{34}H^{33}O^{3}$.	Le margarate neutre d'ammoniaque est blanc, inaltérable à l'air quand il est sec, et soluble dans une petite quantité d'ammoniaque étendue.	Ce sel se forme quand on fait réagir dans un flacon bouché de l'acide margarique sur de l'ammoniaque caustique.

NOMS DES SELS.	CARACTÈRES PRINCIPAUX.	PRÉPARATION.
Bimargarate d'ammoniaque	Ce sel est cristallisable, peu soluble dans l'eau bouillante.	Il se produit : 1° quand le margarate neutre d'ammoniaque se dessèche au contact de l'air ; 2° lorsqu'on verse une dissolution ammoniacale chaude du même sel dans de l'eau bouillante en excès ; 3° quand on traite les cristaux du sel neutre par l'eau froide.
Margarate neutre de baryte. $BaO,C^{34}H^{33}O^{3}$. .	Ce sel est blanc et insoluble dans l'eau.	Il se précipite lorsqu'on mélange des dissolutions bouillantes de chlorure de baryum et de margarate neutre de potasse ou de soude.
Margarate neutre de plomb. $PbO,C^{34}H^{33}O^{3}$. .	Le margarate de plomb est d'un blanc grisâtre, fusible, peu soluble dans l'alcool et l'éther, soluble en toutes proportions dans l'huile de naphte et l'essence de térébenthine.	On le prépare en versant une dissolution d'acétate de plomb aiguisée d'acide acétique dans la dissolution d'un margarate à base d'alcali.
Margarate neutre d'argent. $AgO,C^{34}H^{33}O^{3}$ . .	Ce sel est blanc ; il noircit lentement sous l'influence de la lumière.	Le margarate neutre d'argent se produit quand on mélange deux dissolutions alcooliques, l'une d'azotate d'argent, l'autre d'un margarate à base d'alcali.

ÉTHER MARGARIQUE. $C^{38}H^{38}O^4 = C^4H^5O,C^{34}H^{33}O^3$.

C^{38}	2850,00	76,51
H^{38}	475,00	12,75
O^4	400,00	10,74
	3725,00	100,00

On l'obtient comme l'éther stéarique.

Il est solide, cristallisable, fusible à 22°, décomposable par la chaleur. Les alcalis hydratés forment avec l'éther margarique des savons et en séparent de l'alcool. (M. Laurent.)

MARGARATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{36}H^{36}O^4 = C^2H^3O,C^{34}H^{33}O^3$.

C^{36}	2700,00	76,05
H^{36}	450,00	12,67
O^4	400,00	11,28
	3550,00	100,00

Le margarate de méthylène ou éther margarique de l'esprit de bois, est solide cristallisable, fusible et volatil. On le prépare en saturant de gaz acide chlorhydrique une dissolution d'acide margarique dans l'esprit de bois. (M. Laurent.)

MARGARAMIDE. $C^{34}H^{33}O^2,AzH^2$.

C^{34}	2550,00	75,83
H^{35}	437,50	13,01
O^2	200,00	5,94
Az.	175,00	5,22
	3362,50	100,00

Cette amide a été découverte par M. Boullay, qui l'a obtenue en traitant par le gaz ammoniac les corps gras naturels qui contiennent de la margarine, tels que les graisses, les huiles d'olive, de colza, de noix, d'amandes douces, de ricin, etc.

La margaramide est blanche, inodore, cristallisable en lamelles ou en petits prismes ; sans action sur les réactifs colorés, fusible à 60°; insoluble dans l'eau, très soluble, surtout à chaud, dans l'alcool et l'éther. Elle brûle avec une flamme éclairante sans laisser de charbon et présente tous les caractères d'une amide ; ainsi les alcalis concentrés et bouillants en dégagent lentement de l'ammoniaque, et laissent pour résidu un véritable savon. Les acides convenablement concentrés agissent, à chaud, d'une manière semblable ; ils éliminent peu à peu l'acide margarique et

s'unissent à l'ammoniaque. Ces réactions s'accordent avec la formule $C^{34}H^{33}O^2,AzH^2$, et démontrent que la margaramide n'est autre chose que du margarate d'ammoniaque, moins les éléments d'une certaine quantité d'eau.

Pour préparer la margaramide, on mêle de l'huile d'olive ou de la graisse avec de l'alcool qu'on sature de gaz ammoniac ; le mélange est délayé dans l'eau bouillante : pendant le refroidissement, la plus grande partie de la margaramide se fige à la surface du liquide, dont on la sépare facilement. On la traite par l'alcool bouillant, et après plusieurs cristallisations dans ce liquide, on peut considérer la margaramide comme pure.

COMBINAISONS DE L'ACIDE MARGARIQUE AVEC LA GLYCÉRINE.

L'acide margarique forme avec la glycérine deux combinaisons cristallisables, la monomargarine $C^{40}H^{40}O^8$ et la trimargarine $C^{108}H^{104}O^{12}$ (1) qui, obtenue dans un état absolu de pureté, serait sans doute identique avec la margarine ordinaire.

La *monomargarine* se présente en grains arrondis, ou en prismes blancs, groupés autour d'un centre commun. Cette substance est soluble dans l'alcool et l'éther. Elle fond ordinairement à 56°, mais ce point de fusion n'est pas constant. Ainsi la monomargarine, préparée à 100° ou 200°, se liquéfie à 62° ; après avoir subi l'influence d'une température élevée, elle fond à 56° et se solidifie par le refroidissement à 49°. Si on la chauffe de nouveau, elle entre en fusion à 53°, et reprend, en se solidifiant, son point de fusion normal, 56°.

Il suffit de chauffer pendant quelques heures, à 100°, la monomargarine avec l'oxyde de plomb, pour la dédoubler en glycérine et en acide margarique fusible à 60°.

La monomargarine peut être distillée dans le vide barométrique. Elle s'altère quand on la chauffe au contact de l'air, et donne de l'acroléine.

Un mélange d'acide acétique et d'alcool réagit lentement à 100° sur la monomargarine, et la transforme partiellement en glycérine et en éther margarique.

On prépare la monomargarine en chauffant un mélange de glycérine et d'acide margarique, soit à 200° pendant vingt et une heures, soit à 100° pendant cent six heures.

La monomargarine s'obtient encore en faisant agir le gaz acide chlorhydrique sur le même mélange ; seulement, produite par cette dernière réaction, elle renferme toujours une certaine quantité de *chlorhydrine*, dont il est impossible de la débarrasser complétement.

(1) Formules adoptées par M. Berthelot.

La *trimargarine* fond à 60° et se solidifie à 52° ; l'oxyde de plomb la dédouble en glycérine et en acide margarique. Cette substance, obtenue dans un état absolu de pureté, serait probablement identique avec la margarine ordinaire. On l'obtient en chauffant à 270°, pendant quelques heures, la monomargarine avec un excès d'acide margarique.

(M. Berthelot.)

ACIDE OLÉIQUE. $C^{36}H^{33}O^{3},HO$.

C^{36}	2700,00	76,59
H^{33}	412,50	11,70
O^{3}	300,00	8,51
HO	112,50	3,20
	3525,00	100,00

L'histoire de l'acide oléique est loin d'être complète. Il est probable que la saponification des huiles siccatives et des huiles non siccatives sépare de ces corps gras des acides liquides de propriété et de composition différentes.

L'acide dont nous allons parler est celui que l'on retire des huiles non siccatives, et particulièrement de celles d'amande et d'olive, de la graisse d'oie et du beurre.

Propriétés.

L'acide oléique est liquide, incolore, insipide, inodore ; insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, soluble en toutes proportions dans l'éther. Il dissout à son tour les matières grasses solides, l'acide stéarique, l'acide margarique, etc.

La dissolution alcoolique d'acide oléique, refroidie à — 14°, laisse déposer des cristaux de cet acide dont le point de fusion est à + 4°. A l'état solide, l'acide oléique ne s'oxyde que lentement à l'air ; mais lorsqu'il est fondu, il absorbe très rapidement l'oxygène, acquiert une odeur et une saveur rances, une acidité prononcée, cesse de pouvoir cristalliser par l'exposition au froid et forme avec la baryte un sel très soluble dans l'alcool.

L'acide oléique qui a subi l'action de l'air froid paraît avoir perdu 1 équivalent d'hydrogène et gagné 1 équivalent d'oxygène. L'équation suivante représente la transformation de l'acide oléique en *acide oxy-oléique :*

$$\underbrace{C^{36}H^{33}O^{3},HO}_{\text{Acide oléique.}} + O^{2} = \underbrace{C^{36}H^{32}O^{4},HO}_{\text{Acide oxy-oléique.}} + HO.$$

(M. Gottlieb.)

L'acide oléique, chauffé à 100°, au contact de l'air, absorbe de l'oxy-

gène avec plus de rapidité encore qu'à la température ordinaire ; mais cette oxydation est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

L'acide oléique est décomposé par l'action de la chaleur ; il donne naissance à de l'acide sébacique dont la proportion est d'autant plus grande que l'acide oléique soumis à la distillation était plus pur. La formation de l'acide sébacique est accompagnée de celle d'une certaine quantité d'acide carbonique, de plusieurs carbures d'hydrogène gazeux ou liquides, et de deux acides volatils, qui sont les acides caprylique et caproïque. L'acide oléique altéré à l'air et l'acide oléique pur fournissent une quantité à peu près égale de ces deux derniers acides ; mais l'acide oxy-oléique donne beaucoup moins d'acide sébacique.

Le chlore et le brôme attaquent l'acide oléique et produisent deux acides particuliers, qui ont pour formules :

$C^{36}H^{32}Cl^2O^3,HO$ . . . . . Acide chloroléique.
$C^{36}H^{32}Br^2O^3,HO$ . . . . . Acide bromoléique.

(M. Lefort.)

Quand on chauffe l'acide oléique en présence de la potasse caustique et d'une petite quantité d'eau, il se dégage de l'hydrogène, et il se produit du palmitate et de l'acétate de potasse :

$$\underbrace{C^{36}H^{33}O^3,HO}_{\text{Acide oléique.}} + 2(KO,HO) = 2H + \underbrace{KO,C^{32}H^{31}O^3}_{\text{Palmitate de potasse.}} + \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}}$$

(M. Varrentrapp.)

Préparation.

La préparation de l'acide oléique pur présente de grandes difficultés : les propriétés assignées à cet acide, d'après MM. Broméis et Gottlieb, sont celles d'un acide oléique plus ou moins altéré par l'oxydation.

Dans les fabriques de bougies stéariques, on obtient l'acide oléique en traitant par l'acide sulfurique étendu d'eau le savon calcaire provenant de l'action de la chaux sur le suif. Les acides gras qui résultent de cette décomposition sont lavés à chaud et se prennent en masse par le refroidissement : cette masse comprimée laisse écouler un liquide riche en acide oléique, mais contenant encore des proportions assez considérables d'acide stéarique. Après un séjour prolongé dans un lieu froid, il se forme un dépôt dans le liquide, qui est décanté et livré au commerce ou employé sous le nom d'*acide oléique*. C'est un acide impur qui contient, indépendamment de l'acide stéarique, une plus ou moins grande quantité d'acide oxy-oléique provenant de l'oxydation de l'acide oléique au contact de l'air.

Pour obtenir l'acide oléique aussi pur que possible, il faut donc avoir recours à un procédé différent du précédent.

Après avoir saponifié par la potasse de l'huile d'olive ou d'amande, on décompose le savon par l'acide tartrique ; on lave la matière grasse acide, puis on la chauffe au bain-marie pendant quelques heures, avec la moitié de son poids d'oxyde de plomb préalablement réduit en poudre fine. Le mélange doit être ensuite agité avec deux fois environ son volume d'éther et abandonné au repos. L'éther dissout l'oléate acide de plomb ; on le décante et on le mêle avec de l'acide chlorhydrique faible. L'acide oléique est éliminé et se dissout dans l'éther : la dissolution éthérée monte à la surface du liquide aqueux ; on la décante, on la mêle avec de l'eau et l'on en chasse l'éther par la distillation. Le résidu est de l'acide oléique presque pur, qui ne contient qu'une faible proportion d'acide oxy-oléique. Pour le débarrasser de ce dernier acide, on le sature par l'ammoniaque et l'on décompose le savon qui en résulte par du chlorure de baryum. Il se forme un précipité d'oléate et d'oxy-oléate de baryte qu'on dessèche et qu'on traite par l'alcool bouillant ; la dissolution laisse déposer, en se refroidissant, des cristaux d'oléate de baryte, dont on sépare l'acide oléique à l'état de pureté par l'acide tartrique dissous dans l'eau bouillie et en prenant la précaution de faire cette décomposition, ainsi que les lavages de l'acide oléique, à l'abri du contact de l'air.

Le mode de purification que nous venons d'indiquer est applicable aux acides oléiques du commerce.

Usages.

L'acide oléique a été appliqué par M. Péligot au foulage des laines ; il est préférable aux huiles pour cet usage, parce qu'étant soluble dans le carbonate de soude, il peut être enlevé par ce réactif.

L'acide oléique provenant des fabriques de bougies sert à fabriquer des savons qui sont mous quand on le sature par de la potasse, mais qui présentent une consistance presque aussi solide que celle du savon de Marseille, lorsqu'on neutralise l'acide oléique par la soude.

OLÉATES.

L'acide oléique est monobasique ; les oléates neutres ont pour formule générale : $MO,C^{36}H^{33}O^{3}$.

La composition des oléates acides est représentée par $MO,(C^{36}H^{33}O^{3})^{2}$.

Les oléates neutres à base d'alcali sont solubles à froid dans l'eau, l'alcool absolu et l'éther. Les oléates acides sont liquides et insolubles.

L'acide oléique s'oxydant facilement au contact de l'air, il faut, pour obtenir les oléates à l'état de pureté, avoir recours à la méthode suivante :

On introduit dans un flacon un mélange intime d'oléate de baryte et

du sulfate de la base que l'on veut faire entrer en combinaison avec l'acide oléique. Après avoir recouvert ce mélange d'alcool à 83°, on ferme le flacon et on le maintient pendant quelque temps à une douce chaleur. Il se produit du sulfate de baryte insoluble, et l'oléate formé reste dissous dans l'alcool. La liqueur, évaporée dans une atmosphère de gaz hydrogène, laisse pour résidu un oléate pur.

Oléate neutre de potasse. — Ce sel est blanc, friable, déliquescent à l'air, soluble dans l'alcool et dans 4 parties d'eau.

La dissolution aqueuse d'oléate de potasse se trouble quand on l'étend d'eau, et dépose un bisel gélatineux.

On prépare ordinairement l'oléate de potasse en chauffant un mélange formé de parties égales de potasse et d'acide oléique avec une petite quantité d'eau. Le sel ainsi produit est purifié par des dissolutions successives dans l'alcool.

Oléate neutre de soude. — L'oléate de soude cristallise facilement dans l'alcool. Il n'est pas déliquescent et se dissout sans altération dans 10 à 12 parties d'eau. On l'obtient comme l'oléate de potasse.

Oléate neutre d'ammoniaque. — Ce sel est gélatineux, soluble dans l'eau. On le produit en faisant digérer à froid l'acide oléique avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque.

Oléate neutre de baryte. — L'oléate neutre de baryte est cristallin, et infusible à 100° lorsqu'il est pur.

Après s'être altéré au contact de l'air, ce sel fond au-dessous de 100°.

Les *oléates de chaux* et *de strontiane* présentent beaucoup d'analogie avec l'oléate de baryte.

Oléate neutre de magnésie. — Ce sel est grenu, mou et diaphane.

Oléate neutre de chrôme. — L'oléate de chrôme est amorphe et de couleur violette.

Oléate neutre de zinc. — L'oléate neutre de zinc présente l'aspect d'une poudre blanche. Il fond au-dessous de 100°.

Oléate neutre de cobalt. — Ce sel est pulvérulent et d'un vert bleuâtre.

Oléate neutre de nickel. — L'oléate de nickel est d'un vert-pomme.

Oléate neutre de plomb. — Ce sel est blanc, pulvérulent, très

léger, soluble dans l'éther, l'huile de naphte et l'essence de térébenthine. Il fond à 80°.

L'oléate de plomb se prépare de la manière suivante. On introduit successivement dans un ballon de l'alcool et de l'acide oléique; lorsque cet acide est dissous, on additionne la liqueur d'un excès de carbonate de soude sec, en ayant soin de chauffer doucement le ballon afin de produire des vapeurs d'alcool, qui chassent l'air et empêchent ainsi l'oléate de soude formé de s'altérer. Dès que la dissolution présente une réaction alcaline, on la filtre, on l'étend d'une petite quantité d'eau, et on l'abandonne à elle-même, après avoir bouché le ballon. En y versant, quand elle est refroidie, une dissolution neutre d'acétate de plomb, on obtient un précipité blanc d'oléate de plomb pur. Ce sel doit être lavé rapidement à l'eau froide, et desséché dans le vide.

Oléate de cuivre. — Ce sel est vert et très fusible.

Oléate d'argent. — L'oléate d'argent se produit par double décomposition. Il se réduit presque aussitôt après sa formation.

ÉTHER OLÉIQUE. $C^{40}H^{38}O^4 = C^4H^5O,C^{36}H^{33}O^3$.

C^{40}	3000,00	77,41
H^{38}	475,00	12,25
O^4	400,00	10,34
	3875,00	100,00

L'éther oléique est incolore, d'une densité qui, à 18°, est égale à 0,87, soluble dans l'alcool, et décomposable par la distillation. L'azotate de protoxyde de mercure le transforme, dans l'espace de vingt-quatre heures, en éther élaïdique.

Pour obtenir l'éther oléique, on dissout l'acide oléique dans 3 fois son volume d'alcool, puis on fait passer rapidement un courant de gaz acide chlorhydrique dans la dissolution. L'éthérification s'opère en quelques minutes, et l'éther produit se sépare de la liqueur.

On prépare aussi l'éther oléique en traitant l'acide oléique par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool. (M. Laurent.)

OLÉATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{38}H^{36}O^4 = C^2H^3O,C^{36}H^{33}O^3$.

C^{38}	2850,00	77,02
H^{36}	450,00	12,16
O^4	400,00	10,82
	3700,00	100,00

Cet éther est oléagineux, d'une densité égale à 0,879. Il se transforme en éther élaïdique sous l'influence de l'azotate de protoxyde de mercure.

(M. Laurent.)

COMBINAISONS DE L'ACIDE OLÉIQUE AVEC LA GLYCÉRINE.

L'acide oléique forme avec la glycérine trois combinaisons liquides, présentant plusieurs des propriétés de l'oléine naturelle.

La *monoléine* $C^{42}H^{40}O^8$ est huileuse, de couleur jaune, inodore, à peu près insipide, d'une densité égale à 0,94. Elle se prend vers 15° en une masse cristalline très molle. Elle distille sans altération dans le vide barométrique.

Lorsqu'on chauffe la monoléine au contact de l'air, elle se décompose en répandant une odeur extrêmement désagréable, et en laissant un résidu de charbon difficile à détruire par la calcination. La combustion étant opérée aussi complétement que possible, il reste une faible proportion de cendres provenant d'une petite quantité d'oléate de chaux, que renferme encore la monoléine la mieux purifiée.

L'oxyde de plomb saponifie lentement la monoléine à 100°. L'acide chlorhydrique la dédouble en glycérine et en acide oléique.

L'acide acétique, mélangé avec l'alcool, ne lui fait subir aucune altération à 100°. Ce caractère se retrouve dans l'oléine naturelle.

Enfin la monoléine, comme l'oléine naturelle, s'acidifie lentement au contact de l'air.

Pour produire de la monoléine, on peut :

1° Chauffer à 100°, pendant cent quatorze heures, un mélange d'acide oléique et de glycérine.

2° Saturer à 100° le même mélange par de l'acide chlorhydrique ; la monoléine obtenue par ce dernier procédé renferme de la chlorhydrine.

3° Maintenir pendant soixante et onze heures à 100° un mélange d'acide oléique, de glycérine et d'acides minéraux, tels que les acides sulfurique, phosphorique, etc.; mais, dans ce cas, la monoléine qui a pris naissance retient une partie de ces derniers acides.

4° Chauffer pendant cent deux heures, à 100°, l'éther oléique avec de la glycérine et de l'acide chlorhydrique.

On obtient encore la monoléine, en chauffant à 200°, pendant dix-

huit heures, dans un tube de verre scellé à la lampe, la glycérine avec l'acide oléique pur. Après le refroidissement, le liquide que contient le tube forme deux couches distinctes. La couche supérieure, qui se compose de l'acide oléique employé en excès et de la monoléine produite par la réaction, est décantée dans une éprouvette et agitée avec de la chaux éteinte, afin de précipiter l'acide oléique à l'état d'oléate de chaux. On introduit ensuite de l'éther et du noir animal dans l'éprouvette, on agite, puis on abandonne la masse au repos. L'éther, qui a dissous la monoléine, est séparé par décantation, filtré et remplacé par de nouvel éther. On répète deux ou trois fois le même traitement, et l'on réunit les dissolutions éthérées de monoléine dans une capsule que l'on place sous le récipient de la machine pneumatique. Le vide étant fait doucement, il se dépose une petite quantité d'oléate de chaux, qui s'est dissous pendant l'épuisement. On sépare ce sel en filtrant, et l'on continue à évaporer l'éther dans un ballon au moyen d'un courant d'acide carbonique pur et sec. La monoléine forme le résidu.

Pour éliminer plus facilement les dernières traces d'éther, on peut, sans inconvénient, chauffer légèrement le ballon.

La *di-oléine* $C^{78}H^{74}O^{12}$ est huileuse, neutre aux papiers réactifs. Sa densité, prise à 21°, est égale à 0,92. Elle se fige entre 10° et 15°. On l'obtient en chauffant à 200°, pendant vingt-deux heures, la monoléine avec la glycérine.

La *tri-oléine* $C^{114}H^{104}O^{12}$ est encore liquide au-dessous de 10°. Elle s'acidifie au contact de l'air dans l'espace de quelques jours. On peut la distiller dans le vide. Pour préparer la tri-oléine, il faut chauffer à 200° la glycérine avec son poids d'acide oléique, décanter après la réaction la couche de matière grasse qui s'est produite, la mélanger avec 15 ou 20 fois son poids d'acide oléique, et chauffer de nouveau à 240° pendant quatre heures. En traitant alors la masse par la chaux et l'éther, on obtient une dissolution éthérée de tri-oléine qui, concentrée et additionnée de 8 à 10 fois son poids d'alcool ordinaire, laisse précipiter la tri-oléine. Cette substance est recueillie sur un filtre et desséchée dans le vide.

(M. Berthelot.)

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ACIDES STÉARIQUE ET MARGARIQUE.

L'acide stéarique donne par la distillation une quantité considérable d'acide margarique ; mais ce dernier acide n'est pas pur, il est accompagné d'une substance neutre particulière, la *margarone* $C^{66}H^{66}O^{2}$, d'un hydrogène carboné $C^{34}H^{34}$, d'une petite quantité d'eau et d'acide carbonique.

4 équivalents d'acide stéarique donnent naissance, par la distillation, à 5 équivalents d'acide margarique, 1 équivalent de margarone, 1 équivalent d'hydrogène carboné $C^{34}H^{34}$, 2 équivalents d'eau et 2 équivalents d'acide carbonique (M. Redtenbacher).

La distillation de l'acide margarique fournit les mêmes produits que celle de l'acide stéarique, mais la plus grande partie de l'acide margarique se volatilise sans avoir subi d'altération.

MARGARONE. $C^{66}H^{66}O^2$.

C^{66}	4950,00	82,84
H^{66}	825,00	13,80
O^2	200,00	3,36
	5975,00	100,00

La margarone a été découverte par M. Bussy. Elle se produit, comme nous venons de l'indiquer, dans la distillation de l'acide stéarique. Sa composition, rapprochée de celle de l'acide margarique hydraté, dont elle ne diffère que par de l'acide carbonique et de l'eau, indique nettement que la margarone provient de la décomposition même de l'acide margarique :

$$\underbrace{(C^{34}H^{34}O^4)^2}_{\text{Acide margarique.}} = \underbrace{C^{66}H^{66}O^2}_{\text{Margarone.}} + 2CO^2 + 2HO.$$

La margarone est blanche, nacrée, très friable et s'électrise par le frottement ; elle fond à 76° et reste diaphane après la solidification. Soumise à l'action de la chaleur, la margarone distille en partie sans altération ; mais une partie plus ou moins considérable se détruit en produisant des composés liquides qui paraissent identiques avec ceux que l'on observe quand on distille les acides stéarique et margarique sur un excès de chaux.

La margarone est insoluble dans l'eau, soluble dans 50 parties d'alcool et dans 5 parties seulement d'éther bouillant. Elle n'a reçu jusqu'à présent aucun emploi dans l'industrie.

Pour préparer la margarone avec facilité, on distille un mélange formé de 2 parties d'acide margarique et de 1 partie de chaux. Le produit de la distillation, cristallisé deux ou trois fois dans l'éther, consiste en margarone pure.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

L'acide oléique, soumis à la distillation, donne de l'acide caprylique, de l'acide caproïque et de l'acide sébacique. La présence de ce dernier acide parmi les produits de la distillation caractérise l'acide oléique.

ACIDE SÉBACIQUE. $C^{10}H^8O^3,HO$.

C^{10}	750,00		59,40
H^8	100,00		7,92
O^3	300,00		23,76
HO	112,50		8,92
	1262,50		100,00

L'acide sébacique ou sébique a été découvert par M. Thenard.

Propriétés.

Cet acide offre l'aspect de paillettes blanches, d'un éclat nacré, qui sont peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 127° et volatiles sans décomposition.

Le chlore attaque l'acide sébacique sous l'influence de la radiation solaire, et produit deux corps chlorés, dérivés par substitution, qui ont pour formules :

$$C^{10}H^8ClO^4.$$
$$C^{10}H^7Cl^2O^4.$$

(M. Carlet.)

L'action de l'acide azotique sur l'acide sébacique est peu connue : d'après M. Schlieper, l'acide azotique convertit lentement l'acide sébacique en acide pyrotartrique ; suivant M. Carlet, l'acide sébacique, traité par l'acide azotique, se transforme en acide succinique.

La potasse caustique en fusion réagit sur l'acide sébacique, il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient un sel de potasse dont l'acide est liquide et volatil (M. Gerhardt).

Préparation.

L'acide sébacique se forme par l'action de la chaleur sur l'oléine ou sur l'acide oléique. Les corps gras, soumis à la distillation, fournissent des quantités d'acide sébacique d'autant plus grandes qu'ils sont plus riches en oléine ou en acide oléique.

On prépare ordinairement l'acide sébacique en distillant l'acide oléique. Il passe dans le récipient un liquide doué d'un pouvoir réfringent considérable, et qui se compose en majeure partie d'acide sébacique et de carbures d'hydrogène huileux. En traitant à plusieurs reprises le mélange par l'eau bouillante, on en extrait l'acide sébacique, qui cristallise à mesure que les dissolutions aqueuses se refroidissent.

L'acide sébacique ainsi obtenu est légèrement coloré en jaune ; il possède une odeur empyreumatique prononcée, et, de plus, il renferme de

petites quantités d'acide caproïque et caprylique. Pour le purifier, on le combine avec la soude. Le sébacate de soude est décoloré par le noir animal, desséché au bain-marie, pulvérisé, et traité à une douce chaleur par l'alcool absolu, qui dissout le caproate et le caprylate de soude avec lesquels le sébacate est mélangé. On reprend alors ce sel par de l'eau bouillante, puis on verse un léger excès d'acide chlorhydrique dans la dissolution. L'acide sébacique se dépose par le refroidissement. On le soumet à de nouvelles cristallisations.

On produit aussi l'acide sébacique en distillant l'huile de ricin avec de la potasse en dissolution concentrée. Sous l'influence de cet alcali, l'acide ricinoléique, qui forme avec la glycérine la partie essentielle de l'huile de ricin, perd de l'hydrogène, donne de l'alcool caprylique et du sébacate de potasse :

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Acide ricinoléique.}} + 2(KO,HO) = 2H + \underbrace{C^{16}H^{18}O^{2}}_{\text{Alcool caprylique.}} + \underbrace{2(KO,C^{10}H^{8}O^{3})}_{\text{Sébacate de potasse.}}.$$

(M. Bouis.)

Nous placerons ici un acide particulier, l'acide ipomique, qui présente la même composition et, à l'exception cependant du point de fusion, tous les caractères de l'acide sébacique.

Acide ipomique. — L'acide ipomique cristallise en aiguilles blanches, qui sont fusibles à 104°, volatiles, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Cet acide forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels très solubles dans l'eau. Les ipomates de baryte et de chaux sont peu solubles.

On obtient l'acide ipomique, en traitant par de l'acide azotique l'acide rhodéorétinique $C^{42}H^{36}O^{21}$, dérivé de la résine de jalap. (M. Mayer.)

SÉBACATES.

L'acide sébacique est monobasique ; les sébacates neutres ont pour formule générale : $MO,C^{10}H^{8}O^{3}$. On a obtenu des sébacates acides dont la composition peut être représentée par $MO,(C^{10}H^{8}O^{3})^{2}$.

Les sébacates à base d'alcalis ou d'oxydes alcalino-terreux se dissolvent facilement dans l'eau ; les autres sébacates sont insolubles ou fort peu solubles.

Excepté le sébacate acide d'ammoniaque, les bisels formés par l'acide sébacique s'altèrent facilement.

Sébacate neutre de potasse. $KO,C^{10}H^{8}O^{3}$. — Ce sel cristallise en mamelons inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau et peu solubles dans

l'alcool anhydre. Pour l'obtenir, on neutralise une dissolution d'acide sébacique par du carbonate de potasse.

Sébacate neutre de soude. — Le sébacate de soude forme des mamelons blancs, assez solubles dans l'eau.

Sébacate neutre d'ammoniaque. — Ce sel est cristallisable et fort soluble dans l'eau ; il s'altère par la dessiccation.

Sébacate acide d'ammoniaque. — Le sébacate acide d'ammoniaque est cristallin et peu soluble dans l'alcool.

Sébacate neutre de chaux. $CaO,C^{10}H^{8}O^{3}$ (à 100°). — Ce sel est blanc, peu soluble dans l'eau et cristallisable. On le produit en précipitant le sébacate neutre d'ammoniaque par le chlorure de calcium.

Sébacate neutre de sesqui-oxyde de fer. — Le sébacate de sesqui-oxyde de fer est amorphe, de couleur de chair, fusible et décomposable par l'action de la chaleur.

Sébacate neutre de plomb. — Il est blanc et amorphe, et se convertit en un sel basique lorsqu'on le traite par l'ammoniaque.

Sébacate neutre de cuivre. — Ce sel est d'un bleu verdâtre, fusible et décomposable par l'action de la chaleur. On l'obtient par double décomposition.

Les eaux mères, dans lesquelles s'est déposé le sébacate neutre de cuivre, donnent par l'évaporation libre des grains cristallins de couleur verte.

Sébacate neutre d'argent. $AgO,C^{10}H^{8}O^{3}$. — Le sébacate d'argent est blanc, amorphe, peu soluble dans l'eau. Ce sel, chauffé dans un tube de verre, donne un sublimé blanc cristallin, et laisse un résidu d'argent métallique. On prépare le sébacate d'argent en versant une dissolution de sébacate neutre d'ammoniaque dans une dissolution d'azotate d'argent.

Sébacate de protoxyde de mercure. — Ce sel est le précipité que l'on obtient en versant de l'acide sébacique dissous ou un sébacate soluble dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure.

ÉTHER SÉBACIQUE. $C^{14}H^{13}O^4 = C^4H^5O,C^{10}H^8O^3$.

C^{14}	1050,00	65,11
H^{13}	162,50	10,07
O^4	400,00	24,82
	1612,50	100,00

L'éther sébacique est oléagineux, d'une odeur agréable qui rappelle celle du melon, volatil, et plus léger que l'eau ; il se solidifie à — 9°. On le prépare en faisant agir l'acide chlorhydrique gazeux sur l'acide sébacique dissous dans l'alcool.

L'action de l'ammoniaque sur l'éther sébacique donne la *sébacamide*.

SÉBACATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{12}H^{11}O^4 = C^2H^3O,C^{10}H^8O^3$.

C^{12}	900,00	62,60
H^{11}	137,50	9,56
O^4	400,00	27,84
	1437,50	100,00

Le sébacate de méthylène, ou éther sébacique de l'esprit de bois, est solide, d'une odeur faible. Il entre en fusion à 25° et cristallise par le refroidissement en fort belles aiguilles. La potasse en dissolution le décompose en acide sébacique et en alcool méthylique. L'ammoniaque le convertit en sébacamide.

On obtient le sébacate de méthylène en dissolvant l'acide sébacique dans l'acide sulfurique concentré, en ajoutant, par petites quantités à la fois, de l'alcool méthylique dans la dissolution, et en y versant ensuite de l'eau qui précipite le sébacate de méthylène. Cet éther est d'abord lavé avec une eau alcaline, puis avec de l'eau distillée ; on le fait ensuite cristalliser dans l'alcool.

SÉBACAMIDE. $C^{10}H^{10}AzO^2$.

C^{10}	750,00	60,00
H^{10}	125,00	10,00
Az.	175,00	14,00
O^2	200,00	16,00
	1250,00	100,00

Cette substance est blanche, grenue, insoluble dans l'eau froide, dans l'ammoniaque, et soluble dans l'eau bouillante. Elle se dissout aussi à chaud dans l'alcool, qui la dépose presque en totalité par le refroidissement.

L'eau transforme lentement la sébacamide en sébacate neutre d'ammoniaque (M. Carlet).

Lorsqu'on met la sébacamide en contact, à froid, avec une dissolution concentrée de potasse, elle ne paraît pas s'altérer ; mais dès qu'on porte le mélange à l'ébullition, il se dégage de l'ammoniaque.

Pour obtenir la sébacamide, on abandonne à lui-même dans un vase fermé un mélange formé d'une dissolution alcoolique d'éther sébacique et d'une dissolution concentrée d'ammoniaque. (M. Rowney.)

ACIDE SÉBACAMIQUE. $C^{10}H^{9}AzO^{5},HO$.

C^{10}	750,00	45,45
H^{9}	112,50	6,81
Az.	175,00	10,60
O^{5}	500,00	30,33
HO	112,50	6,81
	1650,00	100,00

L'acide sébacamique est grenu et soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'ammoniaque.

La dissolution aqueuse de l'acide sébacamique rougit le tournesol. Elle dégage de l'ammoniaque lorsqu'on la chauffe avec de la potasse caustique.

Le sébacamate d'ammoniaque précipite l'acétate de plomb et l'azotate d'argent.

L'acide sébacamique existe tout formé dans les eaux mères provenant de la préparation de la sébacamide. Pour l'en retirer, on concentre ces eaux mères, puis on y verse de l'acide chlorhydrique. Il se forme aussitôt un précipité abondant d'acide sébacamique. Cet acide ainsi obtenu est lavé à l'eau froide, et repris par l'ammoniaque qui le sépare d'une petite quantité de sébacamide avec laquelle il se trouve ordinairement mélangé. On décompose ensuite le sel ammoniacal par l'acide chlorhydrique, et on soumet l'acide sébacamique à une dernière cristallisation. (M. Rowney.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES ACIDES STÉARIQUE ET MARGARIQUE.

On a vu précédemment que l'acide margarique ne diffère de l'acide stéarique que par une proportion plus considérable d'oxygène ; aussi ce dernier acide est-il transformé rapidement en acide margarique par divers corps oxydants, et particulièrement par l'acide azotique. Ce changement remarquable s'effectue sans dégagement d'acide carbonique; il consiste en une simple oxydation de l'acide stéarique : l'acide margarique est le produit unique de la réaction. La transformation de l'acide

stéarique en acide margarique peut donc être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{68}H^{68}O^{7}}_{\text{Acide stéarique.}} + O = \underbrace{2(C^{34}H^{34}O^{4})}_{\text{Acide margarique.}}.$$

En prolongeant l'action de l'acide azotique sur l'acide margarique, il se manifeste une réaction secondaire pendant laquelle il se produit deux autres acides : l'un de ces acides est l'*acide subérique*, qu'on avait obtenu en traitant le liége par l'acide azotique ; l'autre est l'*acide succinique*, que l'on préparait jusqu'alors en décomposant le succin par l'acide azotique ou par la chaleur.

ACIDE SUBÉRIQUE. $C^8H^6O^3,HO$.

C^8	600,00		55,17
H^6	75,00		6,89
O^3	300,00		27,58
HO	112,50		10,36
	1087,50		100,00

Cet acide se présente ordinairement sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, inodore, d'une saveur légèrement acide, inaltérable à l'air, rougissant faiblement la teinture de tournesol.

L'acide subérique est soluble dans 100 parties d'eau froide et dans le double environ de son poids d'eau bouillante. Il se dissout dans 10 parties d'éther froid et dans son poids d'alcool bouillant ; il fond vers 124°, et se sublime à une température plus élevée, sans éprouver une altération bien sensible.

Lorsqu'on distille l'acide subérique avec de la chaux vive, il se produit un corps liquide qui a pour formule C^8H^7O et que l'on a nommé *subérone* (M. Boussingault.)

L'action de l'aniline sur l'acide subérique donne deux anilines, la *subéranilide* et l'*acide subéranilique*, qui ont pour formules :

$$C^{20}H^{12}AzO^2.$$
$$C^{14}H^9AzO^5,HO.$$

(MM. Laurent et Gerhardt.)

L'acide subérique peut être produit par l'action de l'acide azotique sur le liége et sur les écorces de plusieurs arbres, tels que le cerisier, le bouleau, le prunier, et sur la plupart des corps gras.

On prépare facilement l'acide subérique en faisant bouillir pendant plusieurs jours l'acide stéarique avec un grand excès d'acide azotique. On obtient une dissolution acide, limpide, qui renferme, outre l'*acide subérique*, une assez forte proportion d'*acide succinique* presque pur. Cette solution, convenablement concentrée, laisse déposer, au bout de

vingt-quatre heures, une masse presque liquide qu'on purifie par des lavages à l'eau froide et par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude (M. Broméis).

SUBÉRATES.

L'acide subérique est monobasique ; les subérates neutres ont pour formule générale : $MO,C^8H^6O^3$.

Les subérates sont précipités par les acides énergiques, qui en séparent l'acide subérique. Leur saveur est salée.

Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, une partie de l'acide subérique se détruit, tandis que l'autre se sublime.

Les *subérates alcalins* sont solubles dans l'eau et cristallisables. Leur dissolution produit dans les sels de plomb et d'argent des précipités blancs dont la composition peut être représentée par $PbO,C^8H^6O^3$ et $AgO,C^8H^6O^3$.

La baryte, la strontiane, la chaux et la magnésie, forment avec l'acide subérique des sels pulvérulents et assez solubles dans l'eau.

Le *subérate d'alumine* est amorphe et soluble dans l'eau.

Le *subérate de manganèse* cristallise en mamelons. Ce sel est soluble dans l'eau.

Les *subérates de fer*, *d'étain*, *de cuivre*, *d'uranium* et *de protoxyde de mercure* sont des précipités insolubles dans l'eau.

Le *subérate de zinc* est blanc ; on le produit par double décomposition.

ÉTHER SUBÉRIQUE. $C^{12}H^{11}O^4 = C^4H^5O,C^8H^6O^3$.

C^{12}	900,00		62,60
H^{11}	137,50		9,56
O^4	400,00		27,84
	1437,50		100,00

L'éther subérique est liquide, incolore, d'une odeur très faible et d'une saveur particulière. Sa densité, prise à 18°, est égale à 1,003. Il bout à 260° et distille sans se décomposer. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Le chlore, en agissant sur l'éther subérique, donne naissance à un *éther subérique chloré* $C^4H^4ClO,C^8H^6O^3$.

La potasse, dissoute dans l'alcool, attaque l'éther subérique et produit du subérate de potasse.

Sous l'influence du gaz ammoniac, l'éther subérique se convertit en *subéramide* $C^8H^8AzO^2$.

Pour obtenir l'éther subérique, on peut faire réagir le gaz acide chlorhydrique sur une dissolution d'acide subérique dans l'alcool, ou bien

soumettre à la distillation un mélange formé de 2 parties d'acide subérique, 4 parties d'alcool et 1 partie d'acide sulfurique. (M. Laurent.)

SUBÉRATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{10}H^9O^4 = C^2H^3O,C^8H^6O^3$.

C^{10}	750,00	59,40
H^9	112,50	8,91
O^4	400,00	31,69
	1262,50	100,00

Le subérate de méthylène ou éther subérique de l'esprit de bois, présente la plus grande analogie avec l'éther subérique de l'alcool. Sa densité, déterminée à la température de 18°, a été trouvée égale à 1,014. On le prépare comme l'éther subérique ordinaire. (M. Laurent.)

ACIDE SUCCINIQUE. $C^8H^3O^5,3HO$.

C^8	600,00	40,67
H^3	37,50	2,54
O^5	500,00	33,89
$(HO)^3$	337,50	22,90
	1475,00	100,00

Les chimistes ne sont pas d'accord sur la formule de l'acide succinique. On l'a considéré pendant longtemps comme un acide monobasique dont l'équivalent était exprimé par $C^4H^2O^3,HO$; mais les expériences de MM. Fehling, Cahours et Malaguti tendent à placer l'acide succinique parmi les acides tribasiques. Dans cette hypothèse, il correspond à l'acide phosphorique et a pour formule $C^8H^3O^5,3HO$; l'acide, sublimé plusieurs fois, que M. F. d'Arcet considérait comme anhydre ($C^4H^2O^3$), serait monohydraté $C^8H^3O^5,HO$, et correspondrait à l'acide métaphosphorique PhO^5,HO.

Propriétés.

L'acide succinique est incolore, transparent, sans odeur, d'une saveur nauséabonde. L'eau bouillante en dissout la moitié, et l'eau froide le cinquième de son poids. Il est très soluble dans l'alcool, mais peu soluble dans l'éther. Il fond à 180° et bout à une température plus élevée en perdant de l'eau. Le chlore, l'acide sulfurique et l'acide azotique concentré et bouillant sont sans action sur l'acide succinique.

Lorsqu'on soumet l'acide succinique à la distillation, en présence d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il se forme de l'acide acétique (M. Trommsdorff).

Si on le fond avec de la potasse caustique, il se décompose, dégage un

carbure d'hydrogène, et laisse un résidu d'oxalate de potasse (MM. Liebig et Wœhler).

État naturel.

L'existence de l'acide succinique a été signalée par M. Zwenger dans les feuilles d'absinthe, par M. A. Chevallier dans une essence de cumin qui avait longtemps subi l'action de l'air, et par MM. Lecanu, Serbat et Unverdorben, dans la résine de plusieurs plantes conifères.

Les expériences de M. Piria, sur l'asparagine, ont démontré que cette substance, qui peut être considérée comme l'amide de l'acide malique, se transforme, par l'action lente de l'eau, en succinate d'ammoniaque : M. Dessaignes a reconnu que cette sorte de fermentation succinique s'étend à l'acide malique et au malate de chaux. Comme les jeunes pousses des plantes qui composent la famille des légumineuses contiennent toutes de l'asparagine, il en résulte que ces plantes doivent produire de l'acide succinique, lorsqu'on les abandonne, au contact de l'eau, à une décomposition spontanée.

Préparation.

L'acide succinique, qu'on a préparé pendant longtemps en traitant le succin par la chaleur ou par les alcalis caustiques, peut être obtenu en faisant réagir à chaud l'acide azotique sur des corps gras très divers, parmi lesquels nous citerons le blanc de baleine, la cire, les acides margarique et stéarique. La décomposition de ces matières grasses par l'acide azotique est toujours lente ; elle donne lieu à un dégagement considérable de vapeurs rutilantes et à un mélange formé principalement d'acides subérique et succinique. Après avoir séparé par cristallisation la plus grande partie de l'acide subérique, on concentre les eaux mères de cet acide ; elles laissent déposer des cristaux d'acide succinique qu'on comprime et qu'on dessèche ; on les lave avec l'éther froid, qui leur enlève l'acide subérique avec lequel ils étaient mêlés, et on leur fait subir une nouvelle purification en les distillant et en les redissolvant une seconde fois dans l'eau bouillante, d'où ils se séparent à l'état de pureté.

La fermentation du malate de chaux donne de grandes quantités d'acide succinique : 1500 grammes de malate de chaux fournissent de 450 à 480 grammes d'acide succinique pur (M. Liebig).

Voici les conditions dans lesquelles cette fermentation doit s'accomplir :

On délaie 1500 grammes de malate de chaux brut dans 5000 grammes d'eau tiède, et après avoir ajouté à ce mélange 120 grammes de fromage en putréfaction, on le maintient pendant cinq ou six jours à la température de 40°. La réaction s'opère, de l'acide carbonique se dégage, tandis

que du carbonate et du succinate de chaux se déposent à l'état cristallin. Ces deux sels, recueillis sur un filtre de toile, sont lavés à plusieurs reprises avec de l'eau froide ; on les agite ensuite avec de l'acide sulfurique étendu, employé en quantité suffisante pour chasser l'acide carbonique. Lorsque l'effervescence a cessé, on additionne la masse d'une quantité d'acide sulfurique égale à la première, on fait bouillir et l'on filtre dès que les cristaux sont dissous. La liqueur filtrée, étant concentrée jusqu'à pellicule, laisse précipiter, quand on y verse de l'acide sulfurique, du sulfate de chaux et de l'acide succinique. En traitant le précipité par l'eau bouillante, on en extrait l'acide succinique, qu'on purifie par la distillation et par des cristallisations successives.

SUCCINATES.

L'acide succinique, étant considéré comme un acide tribasique, forme trois séries de sels :

$(MO)^3,C^8H^3O^5$. . . .	Sels neutres.
$MO,HO,C^8H^3O^5$. . .	Sels acides.
$MO,(HO)^2,C^8H^3O^5$. .	

On connaît aussi plusieurs sous-sels.

Les succinates de potasse, de soude, et principalement le succinate d'ammoniaque, produisent dans les sels de sesqui-oxyde de fer un précipité gélatineux de couleur cannelle.

Presque tous les succinates ne subissent aucune altération sous l'influence d'une température de 200°. Si, après les avoir mélangés avec du bisulfate ou du biphosphate de soude, on les soumet à la distillation, ils donnent un sublimé cristallin d'acide succinique monohydraté $C^8H^3O^5,HO$.

Succinate neutre de potasse. — Ce sel est cristallin, déliquescent, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Il perd à 100° son eau de cristallisation. Pour l'obtenir, on sature une dissolution d'acide succinique par du carbonate de potasse, et après avoir filtré la liqueur, on l'évapore jusqu'à cristallisation.

Succinate acide de potasse. — Le succinate acide de potasse cristallise en prismes à six faces, réguliers et transparents. Ce sel est efflorescent à l'air, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il devient anhydre lorsqu'on le maintient quelque temps à 100°.

On prépare le succinate acide de potasse en saturant par du carbonate de potasse une quantité pesée d'acide succinique, et en ajoutant

ensuite dans la liqueur une quantité d'acide égale à celle qui a été neutralisée. Le sel se dépose à l'état cristallin par l'évaporation.

Les feuilles d'absinthe renferment du succinate acide de potasse.

Succinate suracide de potasse. — Ce sel s'obtient tantôt à l'état anhydre, tantôt à l'état hydraté. Pour le produire, on neutralise par du carbonate de potasse 1 partie d'acide succinique dissous dans l'eau bouillante, puis on ajoute dans la liqueur 3 parties d'acide succinique. Le succinate suracide de potasse cristallise par le refroidissement.

(M. Fehling.)

Succinate neutre de soude. — Le succinate neutre de soude présente l'aspect de prismes incolores à base rhomboïdale, qui sont très solubles dans l'eau et l'alcool. Ce sel perd 40 pour 100 d'eau à 100°. On l'obtient comme le succinate neutre de potasse.

Succinate acide de soude. — Ce sel cristallise sous deux formes différentes. Il se présente ordinairement en prismes aplatis, efflorescents à l'air, et qui contiennent 27,8 pour 100 d'eau de cristallisation. On l'obtient plus rarement en cristaux confus, inaltérables au contact de l'air, qui renferment 20,4 pour 100 d'eau de cristallisation.

Le succinate acide de soude se prépare comme le sel de potasse correspondant.

Succinate neutre d'ammoniaque. — Le succinate neutre d'ammoniaque cristallise en prismes à six faces, qui sont très solubles dans l'eau et l'alcool. Ces cristaux perdent de l'ammoniaque au contact de l'air; ils donnent de la bisuccinamide, lorsqu'on les soumet à la distillation.

Les chlorures doubles de platine et de potassium, de platine et d'ammoniaque, sont solubles dans les dissolutions de succinate neutre d'ammoniaque (M. Dœpping).

Le succinate d'ammoniaque est employé dans l'analyse chimique; il forme dans les sels neutres de sesquioxyde de fer un précipité brun qui, calciné au contact de l'air, laisse un résidu de peroxyde de fer dont le poids fait connaître celui du métal.

Pour obtenir le succinate neutre d'ammoniaque, il faut sursaturer une dissolution d'acide succinique par de l'ammoniaque caustique, et abandonner ensuite la liqueur dans une capsule, que l'on recouvre d'une cloche, après l'avoir entourée de chaux vive en fragments. Le succinate d'ammoniaque cristallise au bout de peu de temps.

Les dissolutions aqueuses d'asparagine, qui fermentent au contact de l'air, déposent du succinate neutre d'ammoniaque (M. Piria).

Succinate neutre de baryte. — Ce sel est blanc, cristallin, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans les acides chlorhydrique, azotique, acétique affaiblis, insoluble dans l'alcool et l'ammoniaque. On le produit en précipitant le chlorure de baryum par le succinate neutre de soude.

Succinate neutre de strontiane. — Le succinate de strontiane est blanc, cristallisable, soluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique, l'acide succinique, et insoluble dans l'alcool. On l'obtient en précipitant un sel de strontiane par le succinate neutre de soude.

Succinate neutre de chaux. — Ce sel cristallise avec des quantités d'eau différentes, selon qu'il a été préparé à froid ou à chaud.

Lorsqu'on verse une dissolution froide et moyennement concentrée de succinate neutre de soude dans une dissolution froide de chlorure de calcium, il se dépose au bout de quelque temps des cristaux aciculaires de succinate neutre de chaux, qui sont peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Ces cristaux renferment 27,7 pour 100 d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 120°.

Les mêmes dissolutions, mélangées à chaud, laissent déposer de fines aiguilles, qui contiennent seulement 10,3 pour 100 d'eau de cristallisation.

Le succinate de chaux, soumis à la distillation, donne un liquide brun et d'une odeur empyreumatique fort désagréable. Ce produit, rectifié plusieurs fois à la température de 120°, devient incolore et fluide; on l'a nommé *succinone* (M. F. d'Arcet).

Succinate acide de chaux. — Le succinate acide de chaux forme des prismes incolores et peu solubles dans l'eau. Ce sel n'est pas stable, il se décompose lorsqu'on le porte à la température de 150°; l'alcool lui enlève une partie de son acide et le convertit en sel neutre.

On obtient le succinate acide de chaux en évaporant convenablement une dissolution de succinate neutre dans l'acide succinique.

Succinate neutre de magnésie. — Le succinate neutre de magnésie présente l'aspect de cristaux prismatiques incolores. Ce sel devient anhydre à 130°. Il est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

La dissolution de succinate neutre de magnésie se trouble lorsqu'on y verse de l'ammoniaque, et dépose un sous-sel blanc et pulvérulent.

Le succinate neutre de magnésie forme avec le succinate de potasse correspondant un sel cristallisable.

On produit le succinate neutre de magnésie en saturant par du carbonate de magnésie une dissolution d'acide succinique.

Succinate neutre de manganèse. — Ce sel forme des prismes rhomboïdaux ou des tables quadrangulaires de couleur améthyste, qui sont inaltérables à l'air et solubles dans l'eau.

Le succinate neutre de manganèse perd à 100° son eau de cristallisation. On le prépare en neutralisant une dissolution d'acide succinique par du carbonate de manganèse.

Succinate de protoxyde de fer. — Ce sel est d'un gris verdâtre, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'acide succinique, l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. On l'obtient en précipitant un sel de protoxyde de fer par un succinate neutre à base d'alcali.

Succinate de sesqui-oxyde de fer. — Le succinate de sesqui-oxyde de fer est le précipité de couleur cannelle qui se produit lorsqu'on verse un succinate soluble, et particulièrement le succinate neutre d'ammoniaque, dans un sel de fer au maximum.

Dans le dosage du fer, on précipite quelquefois ce métal à l'état de succinate de fer qui, calciné au contact de l'air dans un creuset de platine, laisse un résidu de sesquioxyde de fer pur.

Succinate neutre de protoxyde de chrôme. — Ce sel est d'un rouge écarlate. Il se forme lorsqu'on mélange deux dissolutions, l'une de succinate neutre de soude, et l'autre de protochlorure de chrôme.

Succinate neutre de zinc. — Le succinate neutre de zinc est blanc, cristallin, peu soluble dans l'eau et dans l'acide succinique, insoluble dans l'alcool, assez soluble dans les acides minéraux, la potasse et l'ammoniaque. On le produit en faisant réagir une dissolution bouillante d'acide succinique sur du carbonate de zinc nouvellement préparé.

Succinate de cadmium. — Ce sel forme des prismes radiés incolores, qui sont très solubles dans l'eau. On le prépare comme le succinate neutre de zinc.

L'alcool décompose le succinate de cadmium en deux autres sels (M. John).

Succinate de cobalt. — Ce sel est le précipité couleur fleur de pêcher que les succinates neutres à base d'alcali forment dans les dissolutions concentrées des sels de cobalt.

Succinate neutre de nickel. — Le succinate neutre de nickel offre l'aspect de mamelons verts, solubles dans l'eau, l'acide acétique, l'ammoniaque, et insolubles dans l'alcool. Ce sel perd son eau de cristallisation à 100°. Pour l'obtenir, on traite l'oxyde de nickel hydraté par une dissolution bouillante d'acide succinique, et après avoir filtré la liqueur, on l'abandonne à l'évaporation, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré.

Succinate neutre de plomb. — Le succinate neutre de plomb est blanc, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'acide azotique étendu et la potasse caustique. On l'obtient, en versant une dissolution de succinate neutre de soude dans une dissolution d'acétate de plomb. Si l'on opère à froid, le succinate de plomb se précipite immédiatement et à l'état amorphe; tandis que ce sel se dépose lentement, et sous la forme d'une poudre cristalline, quand on mélange les liqueurs à chaud.

Le sous-acétate de plomb produit dans une dissolution bouillante d'acide succinique un précipité de succinate neutre de plomb.

Il existe plusieurs succinates basiques de plomb dont l'existence a été signalée par M. Fehling.

Succinate neutre de cuivre. — Ce sel est cristallin, d'un vert bleuâtre, peu soluble dans l'eau et l'acide succinique, assez soluble dans l'acide acétique, insoluble dans l'alcool et l'éther. On le prépare en faisant réagir une dissolution bouillante d'acide succinique sur du carbonate de cuivre nouvellement préparé.

Succinate neutre de peroxyde d'uranium. — Le succinate neutre de peroxyde d'uranium est cristallin, d'un jaune pâle, peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il devient anhydre lorsqu'on le maintient quelque temps à la température de 240°. Pour l'obtenir, on peut :

1° Dissoudre dans de l'eau 1 partie d'acide succinique et 4 parties d'azotate d'urane cristallisé, évaporer la liqueur à siccité, et laver le résidu avec une petite quantité d'eau.

2° Évaporer convenablement un mélange formé de dissolutions d'azotate d'urane et de succinate acide de soude.

Le succinate neutre de peroxyde d'uranium produit des sels doubles avec les succinates neutres de potasse ou de soude.

Succinate de protoxyde de mercure. — Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, l'acide succinique et l'alcool, très soluble dans l'acide azotique. On le produit en précipitant l'azotate de protoxyde de mercure par un succinate neutre à base d'alcali.

Succinate neutre de bi-oxyde de mercure. — Le succinate de bi-oxyde de mercure est le précipité blanc que l'on obtient en versant une dissolution de succinate de soude dans une dissolution d'acétate de bi-oxyde de mercure.

Succinate neutre d'argent. — Le succinate neutre d'argent est blanc, peu soluble dans l'eau et l'acide acétique, très soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque. On le produit en mélangeant deux dissolutions, l'une d'azotate d'argent et l'autre de succinate neutre de soude.

ACIDE SUCCINIQUE MONOHYDRATÉ. $C^8H^3O^5,HO$.

C^8	600,00	48,00
H^3	37,50	3,00
O^5	500,00	40,00
HO	112,50	9,00
	1250,00	100,00

Cet acide est blanc, soluble dans l'eau et l'alcool. Il s'hydrate rapidement au contact de l'eau bouillante, et donne de la succinamide quand on le traite par le gaz ammoniac.

Le perchlorure de phosphore convertit l'acide succinique monohydraté en chlorure de succinyle (MM. Gerhardt et Chiozza).

Pour obtenir l'acide succinique monohydraté, on distille à deux ou trois reprises différentes l'acide succinique ordinaire sur l'acide phosphorique sec, ou bien on chauffe l'acide succinique trihydraté avec du perchlorure de phosphore (MM. Gerhardt et Chiozza).

(M. F. D'ARCET.)

CHLORURE DE SUCCINYLE. $C^8H^4O^4Cl^2$.

C^8	600,00	30,98
H^4	50,00	2,58
O^4	400,00	20,65
Cl^2	886,40	45,79
	1936,40	100,00

Le chlorure de succinyle est oléagineux, fumant, d'une odeur suffocante, d'une densité égale à 1,39. Il distille à 190° en subissant une décomposition partielle. Lorsqu'on l'abandonne au contact de l'air humide,

il s'altère et donne de l'acide succinique trihydraté. L'ammoniaque le dissout promptement en dégageant de la chaleur. L'alcool anhydre, mis en contact avec le chlorure de succinyle, se convertit en éther succinique.

Sous l'influence du chlorure de succinyle, l'aniline se transforme en succinanilide.

Le chlorure de succinyle se prépare en soumettant à la distillation un mélange formé de quantités équivalentes d'acide succinique monohydraté et de perchlorure de phosphore. On recueille seulement les produits qui passent dans le récipient entre 180° et 195°, et on les rectifie une dernière fois à la température de 190°. (MM. Gerhardt et Chiozza.)

ÉTHER SUCCINIQUE. $C^{16}H^{14}O^8 = (C^4H^5O)^2,HO,C^8H^3O^5$.

C^{16}	1200,00		55,17
H^{14}	175,00		8,04
O^8	800,00		35,79
	2175,00		100,00

Cet éther est liquide, d'une saveur brûlante, d'une odeur aromatique ; il bout vers 215°. Sa densité de vapeur est 6,06.

Le potassium, en agissant sur l'éther succinique, produit une substance cristallisable, qui a pour formule $C^{12}H^8O^6$. Ce corps, chauffé avec une dissolution de potasse, donne de l'alcool et du succinate de potasse. (M. Fehling.)

On obtient l'éther succinique en saturant de gaz acide chlorhydrique une dissolution alcoolique bouillante d'acide succinique.

(M. F. d'Arcet.)

SUCCINAMIDE. $C^8H^3O^3(AzH^2)^2,HO$.

C^8	600,00		41,37
H^7	87,50		6,03
O^3	300,00		20,68
Az^2	350,00		24,13
HO	112,50		7,79
	1450,00		100,00

La succinamide est représentée par du succinate d'ammoniaque dont on aurait séparé les éléments de 2 équivalents d'eau : elle a donc pour formule $C^8H^3O^3,(AzH^2)^2,HO$. Elle est insoluble dans l'éther et dans l'alcool absolu : les acides et les alcalis hydratés la transforment rapidement en acide succinique et en ammoniaque.

On obtient cette substance en soumettant l'éther succinique à l'action prolongée de l'ammoniaque liquide. Il se sépare peu à peu du mélange un dépôt blanc, qu'on lave à l'alcool et qu'on fait ensuite dissoudre dans l'eau bouillante ; la succinamide cristallise par le refroidissement de la liqueur.

BISUCCINAMIDE. $C^8H^3O^4,AzH^2,2HO$.

La succinamide, soumise à l'action de la chaleur, se change en partie en *bisuccinamide* $C^8H^3O^4,AzH^2,2HO$. On peut aussi obtenir la bisuccinamide en distillant le succinate d'ammoniaque et traitant le résidu de cette distillation par l'alcool bouillant, d'où la bisuccinamide se dépose sous forme de tables rhomboïdales incolores, qui sont très solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'éther.

La bisuccinamide entre en fusion à 210°. Elle se combine avec les oxydes de plomb et d'argent, et produit des composés particuliers qui ont pour formules :

$4PbO,3C^8H^3O^4AzH^2$. (M. Fehling.)
$AgO,C^8H^4AzO^3$. (MM. Laurent et Gerhardt.)

ÉTHER SUCCINIQUE PERCHLORÉ. $(C^4Cl^5O)^2,HO,C^8Cl^3O^5$.

Le chlore enlève 2 équivalents d'hydrogène à l'éther succinique et le transforme en un éther chloré $(C^4H^5O)^2,HO,C^8HCl^2O^5$. Ce dernier éther, soumis lui-même à l'action d'un excès de chlore, sous l'influence directe des rayons solaires, donne naissance à un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et à une masse blanche cristalline d'éther succinique perchloré $(C^4Cl^5O)^2,HO,C^8Cl^3O^5$ (M. Cahours).

M. Malaguti a fait sur l'éther succinique perchloré une suite d'expériences intéressantes dont nous allons présenter les principaux résultats. M. Malaguti a vu que cet éther était décomposé par l'alcool, en produisant de l'acide chlorhydrique et trois éthers, qui sont les éthers carbonique, trichloracétique et *chlorosuccique*.

Pour expliquer les diverses réactions de l'éther succinique perchloré, M. Malaguti propose de le considérer comme formé d'éther chlorocarbonique C^4Cl^5O,CO^2, et d'un corps complémentaire, le *chlorosuccide* $C^6Cl^3O^2H$. En effet, on a

$$\underbrace{(C^4Cl^5O)^2,HO,C^8Cl^3O^5}_{\text{Éther succinique perchloré.}} = \begin{cases} (C^4Cl^5O,CO^2)^2 \ldots & \text{Éther chlorocarbonique.} \\ C^6Cl^3O^2H \ldots & \text{Chlorosuccide.} \end{cases}$$

Lorsque le chlorosuccide se trouve en contact avec une substance qui

peut lui abandonner les éléments de l'eau, il se convertit en *acide chlorosuccique :*

$$\underbrace{C^6Cl^3O^2H}_{\text{Chlorosuccide.}} + 2HO = \underbrace{C^6Cl^3H^2O^3,HO.}_{\text{Acide chlorosuccique.}}$$

En présence de l'alcool, le chlorosuccide donne naissance à l'*éther chlorosuccique*, d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6Cl^3O^2H}_{\text{Chlorosuccide.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{C^4H^5O,C^6Cl^3H^2O^3.}_{\text{Éther chlorosuccique.}}$$

L'éther succinique perchloré se décompose, sous l'influence de la potasse, comme si cet éther était une combinaison d'éther carbonique perchloré et de chlorosuccide. Il se produit d'une part du chlorure de potassium, du formiate et du carbonate de potasse, par suite de la décomposition de l'éther carbonique perchloré, et d'une autre part, du chlorosuccate de potasse dû à la décomposition du chlorosuccide par l'eau contenue dans l'alcali.

L'ammoniaque produit, avec l'éther succinique perchloré, de la trichloracétamide, du chlorhydrate d'ammoniaque et un nouveau sel ammoniacal amidé contenant un acide que M. Malaguti a désigné sous le nom d'*acide chlorazosuccique*. Cette décomposition est représentée par l'équation suivante :

$$C^{16}Cl^{13}HO^8 + 3(AzH^3) = \left\{\begin{array}{ll} C^4H^2Cl^3AzO^2 \ldots & \text{Trichloracétamide.} \\ C^{12}H^4Cl^6AzO^6 \ldots & \text{Acide chlorazosuccique.} \\ 4HCl \ldots\ldots & \text{Acide chlorhydrique.} \end{array}\right.$$

L'action de la chaleur sur l'éther succinique perchloré confirme l'hypothèse qui consiste à le considérer comme une combinaison d'éther carbonique perchloré et de chlorosuccide.

En distillant à 290° l'éther succinique perchloré, on obtient de l'acide carbonique, de l'aldéhyde chloré, du sesquichlorure de carbone et du chlorosuccide. Ce dernier composé et l'aldéhyde chloré se transforment, par l'action successive de l'eau, en acide trichloracétique et en acide chlorosuccique :

$$\underbrace{C^{16}HCl^{13}O^8}_{\text{Éther succinique perchloré.}} = \left\{\begin{array}{l} \underbrace{2(C^5Cl^5O^3)}_{\text{Éther carbonique perchloré.}} \\ \underbrace{C^6Cl^3O^2H}_{\text{Chlorosuccide.}} \end{array}\right. = (\text{à } 290°) \left\{\begin{array}{ll} 2CO^2 \ldots & \text{Acide carbonique.} \\ C^4O^2Cl^4 \ldots & \text{Aldéhyde chloré.} \\ C^4Cl^6 \ldots & \text{Sesquichlorure de carbone.} \\ C^6Cl^3O^2H. & \text{Chlorosuccide.} \end{array}\right.$$

ACIDE CHLOROSUCCIQUE. $C^6Cl^3H^2O^3,HO$.

L'acide chlorosuccique est incolore, cristallin, inaltérable à l'air, d'une

saveur fortement acide ; lorsqu'on le chauffe à 75°, il répand des fumées blanches qui se condensent en prismes très déliés.

Une dissolution étendue d'acide chlorosuccique n'est pas troublée par l'azotate d'argent ; mais une dissolution concentrée forme un magma cristallin, peu altérable à la lumière.

On prépare l'acide chlorosuccique en traitant par un acide le produit de l'action de la potasse sur l'éther succinique perchloré. Il se sépare un liquide oléagineux qui cristallise quand on l'expose dans le vide, et qui n'est autre chose que de l'acide chlorosuccique.

ACIDE CHLORAZOSUCCIQUE.

Cet acide cristallise en prismes à quatre pans, terminés par des pyramides, à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther. L'acide chlorazosuccique présente la propriété de se fondre dans l'eau entre 83° et 85°, et de ne se fondre en l'absence de ce liquide que vers 200°, après avoir d'ailleurs subi un commencement d'altération.

Une dissolution concentrée de chlorazosuccate d'ammoniaque donne avec les sels de cuivre un précipité lilas ; avec les sels de chaux un précipité blanc formé de petits prismes ; avec les sels d'argent, un précipité blanc qui devient peu à peu cristallin.

Une dissolution aqueuse concentrée de chlorazosuccate d'ammoniaque se décompose avec effervescence, sous l'influence de l'ébullition, en produisant du sel ammoniac et une nouvelle amide, la *chlorosuccilamide*.

D'après les recherches inédites de M. Malaguti, la formule de l'acide chlorazosuccique est $C^{12}H^{3}Cl^{6}Az^{2}O^{5},HO$; par l'action d'une chaleur prolongée, cet acide paraît perdre de l'eau et devient $C^{12}H^{2}Cl^{6}Az^{2}O^{4}$.

On prépare l'acide chlorazosuccique en versant un acide dans les eaux mères d'où s'est précipitée la trichloracétamide, après l'action de l'ammoniaque sur l'éther succinique perchloré.

CHLOROSUCCILAMIDE. $C^{3}H^{4}Cl^{4}AzO^{2}$.

Cette substance provient de la décomposition du chlorosuccate d'ammoniaque sous l'influence de l'eau, d'un excès d'ammoniaque et de la chaleur. Elle cristallise en aiguilles blanches et soyeuses, d'une blancheur éclatante ; elle est volatile sans altération. Les alcalis hydratés n'en dégagent pas d'ammoniaque à froid, mais la décomposent à chaud à la manière des autres amides.

SUCCINATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{12}H^{12}O^6 = (C^2H^3O)^2,HO,C^8H^5O^3$.

C^{12}	900,00		54,44
H^{12}	150,00		9,09
O^6	600,00		36,47
	1650,00		100,00

Le succinate de méthylène, ou éther succinique de l'esprit de bois, est cristallin, d'une densité égale à 1,179. Il fond à 20° et commence à bouillir vers 198° ; la densité de sa vapeur est égale à 5,29. On le prépare comme l'éther succinique de l'alcool. (M. Fehling.)

ACIDE SULFOSUCCINIQUE. $C^8H^5O^3,(SO^3)^2,3HO$.

L'acide sulfosuccinique est cristallisable, déliquescent, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se décompose très facilement. Pour l'obtenir, on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un ballon bien refroidi, qui contient de l'acide succinique. Il se forme un corps visqueux qu'on reprend par l'eau, après l'avoir chauffé pendant quelques heures à 40° ou 50°. En saturant alors la dissolution par du carbonate de plomb, on précipite l'acide sulfurique non combiné qu'elle renferme, tandis que l'acide sulfosuccique produit dans la réaction reste dissous à l'état de sel de plomb.

Le sulfosuccinate de plomb, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide sulfosuccinique, qu'on fait cristalliser dans le vide.

Voici les formules des principaux sulfosuccinates :

Sulfosuccinate neutre de potasse. . .	$(KO)^3,C^8H^3O^5,(SO^3)^2,3HO$.
Sulfosuccinate acide de potasse . . .	$(KO)^2,HO,C^8H^3O^5,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfosuccinate neutre d'ammoniaque.	$(AzH^3,HO)^3,C^8H^3O^5,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfosuccinate neutre de baryte . . .	$(BaO)^3,C^8H^3O^5,(SO^3)^2$ (à 100°).
Sulfosuccinate neutre de chaux . . .	$(CaO)^3,C^8H^3O^5,(SO^3)^2$ (à 100°).
Sulfosuccinate neutre de plomb . . .	$(PbO)^3,C^8H^3O^5,(SO^3)^2,3HO$.

(M. Fehling.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

L'acide oléique, traité par l'acide azotique concentré et en grand excès, disparaît peu à peu en produisant une quantité considérable de vapeurs nitreuses, et donne des acides dont les uns restent dans la cornue et les autres se trouvent parmi les produits de la distillation.

Les acides qui restent dans la cornue sont au nombre de quatre ; leur

découverte est due à M. Laurent. Ils sont solubles et cristallisables. Le tableau suivant indique leurs noms et leur composition :

Acide pimélique	$C^{14}H^{10}O^{6},2HO$
Acide adipique	$C^{10}H^{9}O^{3},HO$.
Acide lipique	$C^{10}H^{6}O^{8},2HO$.
Acide azoléique	$C^{14}H^{14}O^{4}$.

D'après M. Broméis, il se forme en même temps une certaine quantité d'acide subérique. Les acides volatils qu'on retrouve dans les produits de la distillation ont été signalés par M. Redtenbacher. Nous donnerons ici leurs noms et leur composition :

Acide acétique	$C^{4}H^{4}O^{4}$.
Acide métacétonique	$C^{6}H^{6}O^{4}$.
Acide butyrique	$C^{8}H^{8}O^{4}$.
Acide valérianique	$C^{10}H^{10}O^{4}$.
Acide caproïque	$C^{12}H^{12}O^{4}$.
Acide œnanthylique	$C^{14}H^{14}O^{4}$.
Acide caprylique	$C^{16}H^{16}O^{4}$.
Acide pélargonique	$C^{18}H^{18}O^{4}$.
Acide caprique	$C^{20}H^{20}O^{4}$.

Lorsque l'acide azotique qu'on fait réagir sur l'acide oléique est très concentré, les acides volatils paraissent se former en proportion plus considérable qu'avec un acide plus aqueux.

ACIDE PIMÉLIQUE. $C^{14}H^{10}O^{6},2HO$.

C^{14}	1050,00	52,50
H^{10}	125,00	6,25
O^{6}	600,00	30,00
$(HO)^{2}$	225,00	11,25
	2000,00	100,00

Cet acide est blanc, grenu, inodore, d'une saveur acide, assez soluble à chaud dans l'alcool, l'éther et l'acide sulfurique concentré. Il fond à 114°. Pour l'obtenir, on fait bouillir dans un appareil distillatoire de verre 300 grammes d'acide oléique et 300 grammes d'acide azotique, en ayant soin de reverser de temps en temps dans la cornue le liquide passé dans le récipient. Au bout de douze heures, on décante l'acide azotique, on verse sur le résidu 300 grammes nouveaux du même acide, et l'on maintient encore l'ébullition de la masse pendant douze heures. Ce traitement ayant été répété jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un cinquième de l'acide oléique à dissoudre, on réduit par évaporation, au quart de leur volume primitif, les portions d'acide azotique décantées, et on les

abandonne au repos. Il se dépose des cristaux grenus d'acide subérique. On comprime ces cristaux en recueillant le liquide qui en découle, on les arrose ensuite avec de l'eau froide, on les exprime de nouveau, et, après avoir mêlé la liqueur ainsi obtenue avec la première, on évapore le tout dans une capsule de porcelaine. En laissant refroidir de temps en temps la capsule, on détermine d'abord la précipitation d'une petite quantité d'acide subérique, facilement reconnaissable au peu de dureté que présentent ses cristaux, puis le dépôt de petits grains cristallins durs d'acide pimélique, qu'on purifie en les lavant avec de l'alcool et en les faisant cristalliser une seconde fois.

Les pimélates sont peu connus.

Le pimélate d'ammoniaque précipite en rouge le perchlorure de fer, en vert le sulfate de cuivre, en blanc les azotates de plomb et d'argent.

(M. Laurent.)

ACIDE ADIPIQUE. $C^{10}H^{9}O^{3},HO$.

C^{10}	750,00		58,82
H^{9}	112,50		8,82
O^{3}	300,00		23,54
HO	112,50		8,82
	1275,00		100,00

L'acide adipique est cristallisable, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther bouillants. Il entre en fusion à 130° et se sublime sans subir de décomposition.

Les adipates sont à peine connus; le *sel d'argent* a pour formule $AgO,C^{10}H^{9}O^{3}$.

On obtient l'*éther adipique* $C^{4}H^{5}O,C^{10}H^{9}O^{3}$ en saturant de gaz acide chlorhydrique une dissolution alcoolique d'acide adipique. Cet éther est huileux, d'une odeur de pomme de reinette, d'une saveur amère. Il bout à 230° (M. Malaguti).

L'acide adipique, qui se produit quand on traite l'acide oléique par l'acide azotique, peut être facilement préparé en attaquant le suif par le même acide : on traite à l'ébullition, dans un appareil distillatoire de verre, le suif par l'acide azotique ordinaire, qu'on renouvelle à plusieurs reprises. Lorsque la matière grasse est entièrement dissoute, on reverse dans la cornue le produit distillé, et on le soumet de nouveau à l'action de l'acide azotique, jusqu'à ce qu'on voie apparaître de petits cristaux dans le récipient. On concentre alors la liqueur au bain-marie; elle se prend par le refroidissement en une masse cristalline, qu'on lave successivement avec de l'acide azotique concentré, avec de l'acide azotique étendu, et enfin avec de l'eau pure. Le résidu est de l'acide adipique qu'on fait cristalliser dans l'eau. (M. Laurent.)

ACIDE LIPIQUE. $C^{10}H^6O^8,2HO$.

C^{10}	750,00	40,54
H^6	75,00	4,05
O^8	800,00	43,24
$(HO)^2$	225,00	12,17
	1850,00	100,00

L'acide lipique cristallise en lamelles allongées, qui sont assez solubles dans l'eau froide, fusibles à 145° et volatiles.

Les lipates sont isomériques avec les itaconates, les citraconates et les mésaconates. Ils donnent de l'acide lipique quand on les chauffe avec de l'acide sulfurique.

Le lipate de baryte desséché à 140° a pour formule $(BaO)^2,C^{10}H^6O^8$.

C'est en général des eaux mères qui proviennent de la préparation de l'acide pimélique qu'on retire l'acide lipique : on chasse par évaporation l'acide azotique que contiennent ces eaux mères, en ayant soin d'empêcher que la masse brunisse. Il se dépose des cristaux d'acide lipique et d'acide adipique qu'on reprend par l'éther bouillant après les avoir séchés. La dissolution éthérée, étant abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit de nouveaux cristaux. Quand elle est réduite à la moitié de son volume primitif, on la sépare des cristaux qu'elle recouvre, et on la fait évaporer. Les deux résidus de l'évaporation sont purifiés séparément par des cristallisations réitérées dans l'alcool. Celui qui se dépose en grains arrondis est l'acide adipique ; l'autre, qui cristallise en lamelles allongées, est l'acide lipique. (M. Laurent.)

ACIDE PÉLARGONIQUE ANHYDRE. $C^{18}H^{17}O^3$.

C^{18}	1350,00	72,48
H^{17}	212,50	11,40
O^3	300,00	16,12
	1862,50	100,00

L'acide pélargonique anhydre est oléagineux, incolore, d'une odeur désagréable de beurre rance. Il se concrète à 0° en une masse cristalline, et répand d'épaisses vapeurs blanches lorsqu'on le chauffe au contact de l'air. L'eau et les dissolutions alcalines le transforment lentement en acide pélargonique hydraté. On l'obtient en traitant le pélargonate de baryte par l'oxychlorure de phosphore.

(M. Chiozza.)

ACIDE PÉLARGONIQUE HYDRATÉ. $C^{18}H^{17}O^{3},HO$.

C^{18}	1350,00		68,35
H^{17}	212,50		10,75
O^{3}	300,00		15,18
HO	112,50		5,72
	1975,00		100,00

L'acide pélargonique hydraté a été découvert par M. Redtenbacher, dans les feuilles du géranium (*Pelargonium roseum*). Il se forme souvent lorsqu'on traite les matières grasses par l'acide azotique. M. Gerhardt l'a obtenu en faisant réagir le même acide sur l'essence de rue.

L'acide pélargonique hydraté est huileux, incolore, d'une odeur faible et désagréable, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 260° et distille sans altération. Lorsqu'on le chauffe en présence d'un excès de chaux potassée, il se décompose en divers carbures d'hydrogène, parmi lesquels se trouve le *caprylène* $C^{16}H^{16}$ (M. Cahours).

On prépare l'acide pélargonique hydraté en distillant avec de l'eau les feuilles de géranium. Le liquide que l'on retrouve dans le récipient après l'opération est recouvert d'un mélange huileux d'acide pélargonique avec une matière neutre particulière. Après avoir décanté ce mélange, on le neutralise par de la baryte hydratée, et on le soumet à l'action de la chaleur. La matière neutre se volatilise, tandis que l'acide pélargonique reste dans la cornue à l'état de sel de baryte.

Le pélargonate de baryte, purifié par des cristallisations réitérées dans l'alcool, donne l'acide pélargonique lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique.

Pour obtenir l'acide pélargonique au moyen de l'essence de rue, on chauffe avec soin un mélange formé de parties égales de cette essence et d'acide azotique étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, puis on décante l'huile acide qui s'est produite : c'est de l'acide pélargonique impur. Cet acide est lavé à l'eau froide et dissous ensuite dans la potasse, qui en sépare une matière oléagineuse, d'une saveur âcre. La dissolution alcaline, traitée par l'acide sulfurique, abandonne l'acide pélargonique qu'on combine avec la baryte, après l'avoir distillé, pour le séparer d'une substance résineuse colorée. En décomposant enfin le pélargonate de baryte par l'acide sulfurique, on met en liberté l'acide pélargonique pur (M. Gerhardt).

Dans certaines circonstances, il se produit dans l'action de l'acide azotique sur l'essence de rue un acide particulier qui a pour formule $C^{18}H^{17}O^{4},2AzO^{2},HO$. C'est, comme on le voit, une combinaison d'acide pélargonique avec le bi-oxyde d'azote (M. Chiozza).

PÉLARGONATES.

L'acide pélargonique est monobasique ; les pélargonates ont pour formule générale : $MO,C^{18}H^{17}O^3$.

Les *pélargonates de soude* et *de potasse* peuvent cristalliser. Le *sel* d'ammoniaque est gélatineux, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Le *pélargonate de baryte* est anhydre. Il cristallise en paillettes brillantes qui sont peu solubles dans l'eau et l'alcool. Ce sel, soumis à la distillation, donne la *pélargone* $C^{34}H^{34}O^2$, qui est solide et cristallisable (Cahours).

Le *pélargonate de cuivre* $CuO,C^{18}H^{17}O^3,2HO$ (à 100°) est pulvérulent, d'un bleu verdâtre, assez soluble dans l'alcool bouillant. Le *pélargonate d'argent* $AgO,C^{18}H^{17}O^3$ est blanc, amorphe et peu soluble dans l'eau.

ÉTHER PÉLARGONIQUE. $C^{22}H^{22}O^4 = C^4H^5O,C^{18}H^{17}O^3$.

C^{22}	1650,00	70,96
H^{22}	275,00	11,82
O^4	400,00	17,22
	2325,00	100,00

Cet éther est liquide, incolore, d'une densité égale à 0,86. Il entre en ébullition à 217° et donne de l'alcool et de l'acide pélargonique sous l'influence d'une dissolution concentrée de potasse. On l'obtient comme les éthers gras, c'est-à-dire en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique d'acide pélargonique.

(M. Cahours.)

CHLORURE DE PÉLARGYLE. $C^{18}H^{17}O^2Cl$.

C^{18}	1350,00	61,20
H^{17}	212,50	9,63
O^2	200,00	9,06
Cl	443,20	20,11
	2205,70	100,00

Le chlorure de pélargyle est liquide, très dense, d'une odeur insupportable. Il fume au contact de l'air, et bout à 220°. Pour l'obtenir, on fait réagir dans un appareil distillatoire le perchlorure de phosphore sur l'acide pélargonique. Il passe dans le récipient un mélange de chlorure de pélargyle et d'oxychlorure de phosphore. On rectifie ce mélange jusqu'à ce que son point d'ébullition se fixe à 220°, en ayant soin de rejeter les premières portions du liquide distillé. (M. Cahours.)

ACTION DE L'ACIDE HYPO-AZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

ACIDE ÉLAÏDIQUE. $C^{72}H^{66}O^{5},2HO$.

C^{72}	5400,00	77,69
H^{66}	825,00	11,87
O^{5}	500,00	7,19
$(HO)^{2}$	225,00	3,25
	6950,00	100,00

M. Poutet, de Marseille, avait fait depuis longtemps l'observation curieuse que l'azotate de mercure préparé à froid jouit de la propriété de déterminer la solidification de l'huile d'olive, tandis qu'il est sans action sur un grand nombre d'autres huiles, et particulièrement sur celle d'œillette. M. Félix Boudet reconnut, il y a quelques années, que l'azotate de mercure ne solidifie l'huile d'olive qu'autant qu'il contient de l'acide hypo-azotique, et que cet acide peut être employé directement au lieu de l'azotate de mercure. Il constata que non-seulement l'huile d'olive, mais toutes les autres huiles non siccatives sont solidifiées par de très faibles proportions d'acide hypo-azotique qui transforme l'oléine contenue dans ces huiles en une nouvelle substance qu'il a nommée *élaïdine*. L'élaïdine se change par la saponification en *acide élaïdique* et en glycérine.

Lorsqu'on traite par l'acide hypo-azotique les acides gras liquides qui proviennent de la saponification des huiles non siccatives, on obtient encore de l'acide élaïdique dont la présence est annoncée par une cristallisation du mélange.

L'acide élaïdique cristallise en belles lames micacées, d'une blancheur éclatante. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et surtout dans l'alcool ; ses solutions présentent une réaction acide. Il fond entre 44° et 45°. Lorsqu'on le chauffe dans une cornue, une partie distille sans altération, tandis que l'autre se détruit et donne des carbures d'hydrogène gazeux et liquides. Le produit distillé ne contient pas d'acide sébacique ; ce dernier acide ne se montre que dans le cas où l'acide élaïdique est mêlé d'acide oléique.

L'acide élaïdique peut être obtenu en décomposant par les acides les sels provenant de la saponification de l'élaïdine ; mais sa préparation est plus facile en partant de l'acide oléique. On fait passer pendant quelques minutes un courant de vapeurs d'acide hypo-azotique dans de l'acide oléique ; on refroidit le mélange en l'entourant d'eau fraîche ou de glace ; il se forme d'abondants cristaux lamelleux qu'on traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante pour enlever l'acide azotique qui les imprègne.

L'acide élaïdique encore impur est séparé de l'eau et dissous dans son poids environ d'alcool. La liqueur laisse déposer au bout de quelque temps de belles tables nacrées d'acide élaïdique qu'une nouvelle cristallisation purifie complétement d'une matière colorante rouge qui se forme en même temps que cet acide par l'action de l'acide hypo-azotique sur l'acide oléique.

Les élaïdates à base d'alcali sont solubles dans une petite quantité d'eau ; un excès d'eau les transforme en bisels. Les autres élaïdates sont insolubles.

ÉTHER ÉLAÏDIQUE. $C^{76}H^{72}O^{7} = C^{4}H^{5}O,HO,C^{72}H^{66}O^{5}$.

C^{76}	5700,00	78,08
H^{72}	900,00	12,32
O^{7}	700,00	9,60
	7300,00	100,00

L'éther élaïdique est liquide, incolore, sans odeur à froid, plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble ; l'alcool le dissout plus difficilement que l'éther. Il ne peut être volatilisé sans décomposition.

L'azotate de mercure préparé à froid, et tenant en dissolution de l'acide hypo-azotique, transforme l'éther oléique en éther élaïdique.

La composition de l'éther élaïdique a été déterminée par M. Meyer.

On prépare facilement cet éther en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide élaïdique. Le mélange est ensuite agité avec de l'eau qui lui enlève l'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool qui sépare l'acide élaïdique non éthérifié, et en dernier lieu avec de l'eau distillée.

ÉLAÏDATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{2}H^{3}O,HO,C^{72}H^{66}O^{5}$.

Cet éther est huileux, d'une densité égale à 0,872. On l'obtient comme le précédent.

GLYCÉRINE. $C^{6}H^{8}O^{6}$.

C^{6}	450,00	39,13
H^{8}	100,00	8,69
O^{6}	600,00	52,18
	1150,00	100,00

La glycérine, ou *principe doux des huiles*, a été découverte par Scheele, en 1779.

Propriétés.

Cette substance, concentrée dans le vide à la température de 100°, a pour formule $C^3H^4O^3$ ou $C^6H^8O^6$. Elle est liquide, inodore, incolore, d'une densité égale à 2,28, d'une saveur très sucrée, sans arrière-goût désagréable. L'eau et l'alcool la dissolvent en toutes proportions ; elle est presque insoluble dans l'éther. Elle présente la propriété de dissoudre la plupart des corps que l'eau elle-même peut dissoudre. L'acide azotique, même étendu de plusieurs fois son poids d'eau, l'attaque avec énergie en produisant un acide déliquescent qu'une oxydation subséquente convertit en acides oxalique et carbonique.

La glycérine donne naissance à de l'acide formique, lorsqu'on la traite à chaud par un mélange de bi-oxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique concentré.

La solution aqueuse de glycérine, abandonnée pendant plusieurs mois à elle-même, en présence des ferments, à une température de 25° à 30°, subit une décomposition pendant laquelle il se forme de l'acide acétique et de l'acide métacétonique (M. Redtenbacher).

Sous l'influence du noir de platine, la glycérine absorbe l'oxygène de l'air et se convertit en un acide particulier (M. Dœbereiner).

La baryte, la strontiane et la chaux forment avec la glycérine des combinaisons solubles dans l'eau, et dans lesquelles l'acide carbonique n'indique plus la présence de ces bases (M. Chevreul).

L'oxyde de plomb se dissout en petite quantité dans la glycérine.

La potasse caustique transforme à chaud la glycérine en un mélange d'acétate et de formiate de potasse (MM. Dumas et Stass).

Lorsqu'on verse de la glycérine dans une dissolution de chlorure d'or, il se produit aussitôt un précipité d'un beau rouge pourpre foncé.

En faisant réagir à 100°, pendant quatre-vingts heures, de l'éther bromhydrique et de la potasse en excès sur la glycérine, on obtient une substance nouvelle, la *diéthyline* $C^{16}H^{14}O^6$.

La diéthyline est huileuse, incolore, d'une odeur poivrée, d'une densité de 0,92 ; elle bout à 191°. (M. Berthelot.)

La glycérine dissout une proportion considérable de brôme : le mélange s'échauffe beaucoup et contient une grande quantité d'acide bromhydrique ; l'eau en sépare un liquide d'une odeur éthérée agréable, peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'éther. Ce liquide huileux est lui-même altéré par le brôme, sous l'influence de la chaleur ou de la radiation solaire. Les composés bromés ainsi obtenus ont quelque analogie avec le chloral et le chloroforme, mais leurs propriétés et leur composition réclament une nouvelle étude.

L'iode colore la glycérine en jaune orangé, mais ne paraît pas lui faire subir d'altération bien sensible. Le chlore l'attaque plus facilement et produit une série de composés chlorés.

Préparation.

La glycérine accompagne toujours les produits de la saponification des huiles et des corps gras neutres : le blanc de baleine seul fait exception, et donne, sous l'influence des alcalis hydratés, au lieu de glycérine, une autre substance qui est l'*éthal*.

On peut obtenir la glycérine en soumettant à l'action prolongée de l'oxyde de plomb et de l'eau presque tous les corps gras neutres; mais on emploie ordinairement dans cette préparation l'huile d'olive ou l'axonge. Le mélange doit être maintenu en ébullition, et l'eau, à mesure qu'elle s'évapore, est remplacée par une nouvelle quantité d'eau chaude. Le sel de plomb (emplâtre simple) étant insoluble et très dense, se sépare facilement de l'eau; celle-ci tient en dissolution de la glycérine mêlée à une petite quantité d'oxyde de plomb qu'on précipite en faisant passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique. La dissolution est concentrée d'abord à feu nu, et en dernier lieu, au bain-marie, dans une étuve ou dans le vide.

Si la glycérine trouvait un jour quelque application dans l'industrie, on pourrait s'en procurer facilement des grandes quantités. En effet, la saponification du suif par la chaux donne lieu à un savon calcaire et à des eaux très riches en glycérine, qui sont actuellement jetées et perdues dans toutes les fabriques de bougies stéariques. Ces eaux, traitées par un courant d'acide carbonique, donneraient, par une évaporation convenable, de la glycérine presque pure.

M. Rochleder a fait connaître un nouveau procédé de préparation de la glycérine qui ne donne peut-être pas cette substance avec autant de facilité que les procédés de saponification précédents, mais qui est curieux au point de vue théorique, et semble démontrer jusqu'à un certain point la préexistence de la glycérine anhydre et des acides gras dans les corps gras neutres. Ce procédé consiste à dissoudre l'huile de ricin dans l'alcool absolu, et à faire passer dans la dissolution un courant de gaz acide chlorhydrique sec; le mélange, traité par l'eau et séparé de la matière grasse qui le surnage, est évaporé en consistance sirupeuse et mis en contact avec de l'éther; la partie insoluble dans ce liquide, après avoir été desséchée dans le vide, présente toutes les propriétés de la glycérine.

En opérant la saponification des corps gras par la vapeur surchauffée, d'après le nouveau procédé de M. Wilson, on peut obtenir de la glycérine qui distille sans altération et qui peut être livrée au commerce à très bas prix.

COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC LES ACIDES.

La glycérine s'unit avec les acides et produit de nombreux composés. Les uns sont de véritables acides doubles, qui forment avec les bases des sels cristallisables ; les autres sont neutres : presque tous les corps gras neutres connus jusqu'à ce jour appartiennent à ce dernier groupe.

Les combinaisons neutres formées par la glycérine sont ordinairement insolubles ou peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et solubles parfois dans l'éther. Les alcalis et l'oxyde de plomb les saponifient en régénérant la glycérine et l'acide avec lequel ce principe immédiat était uni.

Excepté la stéarine, la margarine, l'oléine et la palmitine, qui peuvent être distillées dans le vide, toutes les combinaisons glycériques neutres s'altèrent quand on les chauffe ; elles se transforment ordinairement en amides par l'action de l'ammoniaque.

On obtient les combinaisons neutres de la glycérine avec les acides :

1° En unissant directement leurs deux principes constituants (acide et glycérine) par un contact prolongé en vase clos, et sous l'influence d'une température plus ou moins élevée.

2° En faisant réagir à 100° de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique ou de l'acide tartrique sur un mélange de glycérine et d'acide gras.

3° En chauffant les éthers des différents acides avec la glycérine ; mais, dans ce cas, le composé glycérique ne se forme qu'en très petite quantité.

Les combinaisons neutres de la glycérine, dont voici la liste, ont été produites artificiellement par M. Berthelot (1) :

Monostéarine. . . . . $C^{42}H^{42}O^{8} = \underbrace{C^{36}H^{36}O^{4}}_{\text{Acide stéarique.}} + \underbrace{C^{6}H^{8}O^{6}}_{\text{Glycérine.}} - 2HO.$

Distéarine . . . . . $C^{78}H^{78}O^{12} = 2C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$

Tristéarine. . . . . $C^{114}H^{110}O^{12} = 3C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$ (1)

Monomargarine . . . . . $C^{40}H^{40}O^{8} = \underbrace{C^{34}H^{34}O^{4}}_{\text{Acide margarique.}} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$

Trimargarine. . . . . $C^{108}H^{104}O^{12} = 3C^{34}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$ (2)

(1) Nous avons conservé ici les formules adoptées par M. Berthelot.

(1) La tristéarine est identique avec la stéarine naturelle.

(2) La trimargarine est identique avec la margarine naturelle.

Monoléine	$C^{42}H^{40}O^{8}$	$=$	$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{4}}_{\text{Acide oléique.}}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$	(1)
Dioléine	$C^{78}H^{74}O^{12}$	$=$	$2C^{36}H^{34}O^{4}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$	(1)
Trioléine	$C^{114}H^{104}O^{12}$	$=$	$3C^{36}H^{34}O^{4}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$	(1)
Monopalmitine	$C^{38}H^{38}O^{8}$	$=$	$\underbrace{C^{32}H^{32}O^{4}}_{\text{Acide palmitique.}}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$	
Dipalmitine	$C^{70}H^{70}O^{12}$	$=$	$2C^{32}H^{32}O^{4}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$	
Tripalmitine	$C^{102}H^{98}O^{12}$	$=$	$3C^{32}H^{32}O^{4}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$	(2)
Monobutyrine	$C^{14}H^{14}O^{8}$	$=$	$\underbrace{C^{8}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide butyrique.}}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$	(3)
Dibutyrine	$C^{22}H^{22}O^{12}$	$=$	$2C^{8}H^{8}O^{4}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$	(3)
Tributyrine	$C^{30}H^{26}O^{12}$	$=$	$3C^{8}H^{8}O^{4}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$	(3)
Monovalérine (monophocénine)	$C^{16}H^{16}O^{8}$	$=$	$\underbrace{C^{10}H^{10}O^{4}}_{\text{Acide valérique.}}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$	(4)
Divalérine (diphocénine)	$C^{26}H^{26}O^{12}$	$=$	$2C^{10}H^{10}O^{4}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$	(4)
Trivalérine (triphocénine)	$C^{36}H^{32}O^{12}$	$=$	$3C^{10}H^{10}O^{4}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$	(4)
Mono-acétine	$C^{10}H^{10}O^{8}$	$=$	$\underbrace{C^{4}H^{4}O^{4}}_{\text{Acide acétique.}}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$	
Di-acétine	$C^{14}H^{12}O^{10}$	$=$	$2C^{4}H^{4}O^{4}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 4HO.$	
Tri-acétine	$C^{18}H^{14}O^{12}$	$=$	$3C^{4}H^{4}O^{4}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$	
Monobenzoïcine	$C^{20}H^{12}O^{8}$	$=$	$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$	
Tribenzoïcine	$C^{48}H^{20}O^{12}$	$=$	$3C^{14}H^{6}O^{4}$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$	
Sébine, ou sébacine	$C^{32}H^{30}O^{16}$	$=$	$\underbrace{C^{20}H^{18}O^{8}}_{\text{Acide sébacique.}}$	$+ 2C^{6}H^{8}O^{6} - 4HO.$	
Camphorine	»				
Monochlorhydrine	$C^{6}H^{7}ClO^{4}$	$=$	HCl	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$	
Dichlorhydrine	$C^{6}H^{6}Cl^{2}O^{2}$	$=$	$2HCl$	$+ C^{6}H^{8}O^{6} - 4HO.$	
Épichlorhydrine	$C^{6}H^{5}ClO^{2}.$				
Acétochlorhydrine	$C^{10}H^{9}ClO^{6}.$				
Benzochlorhydrine	$C^{20}H^{11}ClO^{6}$	$=$	$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}}$	$+ HCl + C^{6}H^{8}O^{6} - 4HO.$	
Butyrochlorhydrine	$C^{14}H^{13}ClO^{6}.$				
Butyrodichlorhydrine	$C^{14}H^{12}Cl^{2}O^{4}.$				
Stéarochlorhydrine	$C^{42}H^{41}ClO^{6}$ (impure).				
Valérodichlorhydrine	$C^{16}H^{14}Cl^{2}O^{4}.$				

(1) Les oléines artificielles présentent les propriétés de l'oléine naturelle.

(2) La tripalmitine est identique avec la palmitine naturelle.

(3) Les butyrines artificielles présentent les propriétés de la butyrine naturelle.

(4) Les phocénines présentent les propriétés de la phocénine naturelle.

COMBINAISONS ACIDES FORMÉES PAR LA GLYCÉRINE.

Acide sulfoglycérique. $C^6H^7O^5(SO^3)^2,HO$. — L'acide sulfoglycérique est liquide, inodore, d'une saveur fortement acide. Il décompose les carbonates avec effervescence et se dédouble lentement au contact de l'eau en glycérine et en acide sulfurique.

Les sulfoglycérates, même ceux de plomb et de baryte, sont solubles dans l'eau ; la chaleur les décompose en laissant dégager des vapeurs irritantes, qui contiennent de l'acroléine.

Pour obtenir l'acide sulfoglycérique, on mêle de l'acide sulfurique concentré avec la moitié de son poids de glycérine. La combinaison s'opère avec élévation de température. Si, après avoir étendu d'eau la liqueur, on la neutralise par la chaux, il se produit du sulfoglycérate de chaux $CaO,C^6H^7O^5(SO^3)^2$, qui cristallise par le refroidissement. Ce sel, décomposé par l'acide oxalique, donne l'acide sulfoglycérique.

(Pelouze.)

Acide phosphoglycérique. $C^6H^7O^5,PhO^5,HO$. — Cet acide est liquide, incristallisable, très soluble dans l'eau et l'alcool. Il se décompose facilement en glycérine et en acide phosphorique.

Les sels formés par l'acide phosphoglycérique sont en général solubles dans l'eau et insolubles ou peu solubles dans l'alcool.

On prépare l'acide phosphoglycérique en mélangeant de l'acide phosphorique avec de la glycérine. La liqueur, saturée par de la baryte, filtrée et convenablement évaporée, dépose du phosphoglycérate de baryte. On lave ce sel avec de l'alcool, pour le séparer d'une petite quantité de glycérine dont il est imprégné, et après l'avoir repris par de l'eau, on verse dans la dissolution de l'acide sulfurique étendu, qui forme du sulfate de baryte insoluble, et met en liberté l'acide phosphoglycérique.

M. Gobley a constaté la présence de l'acide phosphoglycérique dans le jaune d'œuf.

L'existence des acides sulfoglycérique et phosphoglycérique, rapprochée de celle des acides sulfovinique et phosphovinique, établit une certaine analogie entre la glycérine et l'alcool. (Pelouze.)

Acide tartroglycérique. $C^6H^7O^5,C^8H^4O^4,HO$. — L'acide tartroglycérique se présente sous l'aspect d'une masse amorphe, de consistance mielleuse, qui est déliquescente à l'air, insoluble dans l'éther pur et soluble dans l'éther alcoolisé.

L'acide tartroglycérique, traité par l'eau froide, se dédouble en glycérine et en acide tartrique. Cette décomposition est plus rapide quand on chauffe la liqueur. Le mélange étant desséché et maintenu quelque temps à 150°, reproduit l'acide tartroglycérique.

Les tartroglycérates sont insolubles dans l'alcool.

On produit l'acide tartroglycérique en chauffant à 150° un mélange formé de parties égales d'acide tartrique sec pulvérisé et de glycérine.

(BERZELIUS.)

Parmi les nombreux composés glycériques neutres dont nous avons donné la liste, ceux qui se rapprochent des corps gras naturels présentent surtout de l'importance.

Ces différentes combinaisons seront examinées à la suite des corps gras avec lesquels elles offrent des relations.

ACROLÉINE. $C^6H^4O^2$. — ACIDE ACROLÉIQUE. $C^6H^3O^3,HO$.

La glycérine, soumise à l'action de la chaleur, distille en éprouvant toutefois une décomposition partielle. La partie qui se détruit donne naissance à une petite quantité d'*acroléine*, à des huiles empyreumatiques, des gaz inflammables, et laisse dans le vase distillatoire un résidu de charbon.

L'*acroléine*, qui caractérise la distillation des corps gras à base de glycérine, peut être préparée de la manière suivante : On distille dans un courant d'acide carbonique un mélange d'acide phosphorique anhydre et de glycérine concentrée. Le produit de la distillation est liquide et composé de trois couches distinctes : la plus dense consiste en une huile épaisse ; celle du milieu est aqueuse, et la couche supérieure contient l'acroléine. On distille l'acroléine impure une première fois sur de l'oxyde de plomb, et une seconde sur du chlorure de calcium.

L'acroléine est liquide, huileuse, très volatile, limpide, soluble dans l'eau, mais beaucoup moins que dans l'éther et l'alcool. Elle irrite vivement les yeux et le nez. Elle bout à 52° ; la densité de sa vapeur est égale à 1,89. Sa composition ne diffère de celle de la glycérine que par les éléments de 4 équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^6H^7O^5,HO}_{\text{Glycérine.}} = \underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}} + 4HO.$$

L'acroléine anhydre se solidifie lentement au contact de l'air et se transforme en un nouvel acide, l'*acide acroléique* ou *acrylique* :

$$\underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}} + O^2 = \underbrace{C^6H^3O^3,HO}_{\text{Acide acrylique.}}.$$

L'oxyde d'argent est réduit, même à froid, par l'acroléine, qui se con-

vertit aussitôt en acide acrylique. Cet acide s'unit en même temps à l'oxyde d'argent dont on peut le séparer par l'hydrogène sulfuré.

L'acide acrylique est liquide, incolore, volatil, d'une saveur franchement acide, d'une odeur de viande marinée. Il forme avec les bases des sels qui sont tous très solubles. Il réduit l'oxyde d'argent en produisant, comme l'acide formique, de l'eau et de l'acide carbonique.

L'*éther acrylique* bout à 65°; il a une odeur de raifort.

Le chlore et le brôme réagissent sur l'acroléine, et donnent naissance à des composés chlorés et bromés peu connus.

Les alcalis résinifient l'acroléine.

L'acroléine, abandonnée dans un flacon mal bouché, se transforme en une substance résineuse blanche, qui est fusible à 100°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; la dissolution alcoolique de ce corps est acide ; elle précipite les sels de plomb et de cuivre (M. Redtenbacher).

L'acroléine, conservée dans l'eau, se change à la longue en acides acétique, formique et acrylique, dont la formation est acompagnée de celle d'une substance qu'on a nommée *disacryle*, $C^{19}H^{8}O^{4}$.

La disacryle est blanche, pulvérulente, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, les essences, les huiles grasses, les acides et les alcalis. La potasse en fusion s'unit à la disacryle, et les acides l'en séparent sans qu'elle subisse d'altération.

SAPONIFICATION SULFURIQUE.

Les corps gras, soumis à l'influence de l'acide sulfurique, présentent une série de phénomènes d'une grande netteté dont l'étude a été entreprise dans ces dernières années, et que l'on désigne sous le nom de *saponification sulfurique* (1).

On sait qu'un corps gras neutre, traité par la potasse, se dédouble toujours en glycérine et en acide gras : l'acide sulfurique peut, comme les alcalis, opérer le dédoublement des corps gras neutres en acides gras et en glycérine. Tel est le résultat final de l'action de l'acide sulfurique sur les corps gras dans la saponification sulfurique ; mais il se produit d'abord des phénomènes secondaires qui tiennent à la nature même de l'acide qui a été employé pour opérer le dédoublement.

Ainsi, lorsqu'on fait agir lentement et à une température basse l'acide sulfurique concentré sur l'oléine, la margarine et la stéarine, ces corps gras neutres se combinent d'abord intégralement avec l'acide pour former

(1) Fremy, *Recherches sur la saponification sulfurique.*

des acides *sulfogras ;* et ce n'est qu'à la longue que les corps neutres se dédoublent en acides gras et en glycérine. De plus, les acides gras et la glycérine jouissent eux-mêmes de la propriété de se combiner avec l'acide sulfurique pour former des acides doubles ; aussi lorsque les premiers acides sulfogras se décomposent, obtient-on quatre nouveaux acides doubles, qui sont les acides *sulfoglycérique*, *sulfomargarique*, *sulfostéarique* et *sulfoléique*. Ces acides se décomposent sous l'influence de l'eau, régénèrent de l'acide sulfurique, de la glycérine, et laissent en même temps précipiter les acides oléique, margarique et stéarique. On voit donc que dans la saponification sulfurique, faite à froid, la glycérine et les acides gras qui se produisent, résultent de la décomposition, sous l'influence de l'eau, des acides doubles qui se sont formés d'abord.

Lorsqu'on fait agir à chaud l'acide sulfurique concentré sur les corps gras, leur dédoublement en acide gras et en glycérine est en quelque sorte instantané ; il se dégage de l'acide sulfureux qui provient de l'action de l'acide sulfurique sur la glycérine.

L'acide sulfurique étendu peut également opérer la transformation des corps gras neutres en acides gras et en glycérine ; mais dans ce cas l'action est lente et doit être aidée par la chaleur (Fremy).

Les acides gras qui prennent naissance dans la saponification sulfurique sont quelquefois identiques avec ceux qui dérivent de la saponification par les alcalis ; dans d'autres cas, ils diffèrent des acides ordinaires par les éléments de l'eau.

Les acides sulfogras, formés par la combinaison des acides gras liquides avec l'acide sulfurique, sont beaucoup plus stables que ceux qui sont produits par les acides solides. Ils sont solubles dans l'eau ; leur saveur est amère ; l'eau ne les décompose que très lentement à la température ordinaire, mais leur décomposition est rapide lorsqu'on fait bouillir leur dissolution.

Quand on fait dissoudre dans l'eau froide un mélange d'acide sulfoléique et d'acide sulfomargarique, et qu'on l'abandonne à lui-même pendant quelque temps à la température ordinaire, l'acide sulfomargarique se décompose presque complétement avant que la décomposition de l'acide sulfoléique ait commencé : cette différence dans la stabilité des deux acides sulfogras permet d'isoler les produits de leur décomposition.

Les acides sulfogras sont solubles dans l'eau pure et entièrement insolubles dans une eau qui tient en dissolution des sels alcalins, tels que le chlorure de sodium, le sulfate de potasse, le sulfate de soude, les sels ammoniacaux, etc. Cette propriété a été mise à profit pour la purification des acides sulfogras.

Les acides sulfogras sont également insolubles dans l'eau qui contient des acides en excès.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HUILE D'OLIVE.

L'action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olive a été examinée avec soin. Ce que nous dirons de la saponification sulfurique de cette huile est applicable aux autres corps gras.

L'huile d'olive peut être considérée comme un mélange d'oléine et de margarine. Lorsqu'on traite cette huile par la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, on forme d'abord des combinaisons de margarine et d'acide sulfurique, d'oléine et d'acide sulfurique, qui ne tardent pas à se dédoubler : 1° en acide sulfoglycérique ; 2° en acide sulfomargarique ; 3° en acide sulfoléique. Quand on reprend la masse par l'eau, l'acide sulfoglycérique reste en dissolution, tandis que les deux acides sulfogras forment à la surface du liquide une masse sirupeuse qui est insoluble dans l'eau acide. En décantant cette eau et la remplaçant par de l'eau pure, on opère la dissolution des acides sulfomargarique et sulfoléique.

ACIDES SULFOMARGARIQUE ET SULFOLÉIQUE.

La séparation des acides sulfomargarique et sulfoléique étant presque impossible à cause de l'extrême facilité avec laquelle ces deux acides se décomposent, nous exposerons ici les propriétés de leur mélange.

Les acides sulfomargarique et sulfoléique sont solubles dans l'eau pure et dans l'alcool. Ils ne paraissent pas cristalliser facilement. Leur dissolution aqueuse possède une saveur d'abord comme huileuse, puis très amère. Ils forment des sels solubles dans l'eau et l'alcool avec la potasse, la soude et l'ammoniaque ; les autres sels sont insolubles dans l'eau et légèrement solubles dans l'alcool.

ACTION DE L'EAU SUR LES ACIDES SULFOMARGARIQUE ET SULFOLÉIQUE.

L'eau qui a dissous les acides sulfomargarique et sulfoléique peut réagir sur ces acides et donner naissance à cinq acides gras nouveaux, qui sont :

L'acide métamargarique. . . .	$C^{34}H^{33}O^{3},(HO)^{1\frac{1}{2}}$.
L'acide méta-oléique	$C^{36}H^{34}O^{4},HO$.
L'acide hydromargaritique . .	$C^{34}O^{35}O^{5},HO$.
L'acide hydroléique.	$C^{36}H^{34}O^{4},HO$.
L'acide hydromargarique . . .	$C^{34}H^{34}O^{4},HO$.

(Fremy.)

Voici les circonstances dans lesquelles ces divers acides se produisent : Lorsqu'on abandonne à elle-même une dissolution aqueuse d'acide

sulfomargarique et sulfoléique, la liqueur se trouble au bout de quelque temps, dépose un mélange d'acides métamargarique et méta-oléique, puis s'éclaircit de nouveau et n'éprouve plus de décomposition à la température ordinaire. Si on la porte alors à l'ébullition, elle donne un mélange d'acides hydromargaritique et hydroléique.

Quant à l'acide hydromargarique, il se forme lorsqu'on dissout l'acide sulfomargarique dans l'eau, et qu'on fait bouillir immédiatement la dissolution.

ACIDE MÉTAMARGARIQUE. $C^{34}H^{33}O^{3},(HO)^{1\frac{1}{2}}$.

Propriétés.

Cet acide est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui le laisse déposer en cristaux mamelonnés ; il se précipite quelquefois des solutions concentrées en lames brillantes : cette forme cristalline est difficile à obtenir.

L'acide métamargarique fond à 50° et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline composée d'aiguilles entrelacées et transparentes, qui présentent peu de dureté.

Soumis à la distillation, il se volatilise en donnant toutefois des signes d'une décomposition partielle.

En se combinant avec les bases, l'acide métamargarique perd 1 équivalent 1/2 d'eau de cristallisation, et présente alors dans les sels exactement la même composition que l'acide margarique anhydre. Il forme des sels neutres et des bisels.

Les métamargarates à base d'alcali sont à peu près insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, plus solubles dans l'alcool.

Les autres sels formés par l'acide métamargarique sont tous insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool bouillant ; on peut les obtenir directement.

Le *métamargarate de potasse* est gélatineux, alcalin aux réactifs colorés et soluble dans l'alcool. On le prépare en faisant chauffer l'acide métamargarique avec un grand excès de potasse, puis en reprenant la masse par de petites quantités d'alcool.

Le *bimétamargarate de potasse*, ou margarate acide, est grenu, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. La dissolution alcoolique de ce sel, mise en contact avec la teinture de tournesol, la rougit sensiblement ; si l'on étend la liqueur d'une certaine quantité d'eau, elle redevient bleue. La même réaction se produit avec les margarates.

Quand on dissout le bimétamargarate de potasse dans 500 parties d'alcool, et qu'on verse dans cette liqueur de petites quantités d'eau, il

se fait un précipité nacré d'acide métamargarique pur. La liqueur alcoolique ne contient que de la potasse retenant des traces insensibles d'acide.

Le bimétamargarate de soude se forme de la même manière que le bimétamargarate de potasse ; il cristallise aussi en petits grains durs, qui ne ressemblent en rien aux sels gras ordinaires.

Il en est de même du sel d'ammoniaque.

Préparation.

Pour obtenir l'acide métamargarique, on abandonne à elle-même une dissolution d'acides sulfomargarique et sulfoléique. Il se dépose bientôt une masse blanche formée d'un mélange d'acide métamargarique et d'acide méta-oléique ; on soumet ce mélange à l'action de la presse : l'acide méta-oléique s'écoule, tandis que l'acide métamargarique à peu près pur forme le résidu. En reprenant cet acide par l'alcool à 36°, et faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool, on finit par l'obtenir parfaitement pur.

ACIDE MÉTA-OLÉIQUE. $C^{36}H^{34}O^{4},HO$.

Propriétés.

L'acide méta-oléique est liquide, ordinairement coloré en jaune, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, et fort peu soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il se décompose en produisant deux carbures d'hydrogène, l'*oléène* $C^{12}H^{12}$ et l'*élaène* $C^{18}H^{18}$.

En se combinant avec les bases, l'acide méta-oléique forme des sels qui sont presque toujours acides : ces sels sont décomposés par les différents dissolvants, à peu près de la même manière que les métamargarates. On les obtient ordinairement à l'état amorphe.

Les méta-oléates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont les seuls sels solubles dans l'eau. Ils peuvent cristalliser.

Préparation.

L'acide méta-oléique qui s'écoule de la presse dans la préparation de l'acide métamargarique contient ordinairement une certaine quantité de ce dernier acide, dont on le débarrasse en le traitant à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, et en l'exposant ensuite à une température de quelques degrés au-dessous de zéro. On peut alors le considérer comme pur.

PRODUITS DE LA DISTILLATION DE L'ACIDE MÉTA-OLÉIQUE.

OLÉÈNE. $C^{12}H^{12}$. — ÉLAÈNE. $C^{18}H^{18}$.

L'oléène est blanc, liquide, plus léger que l'eau, très fluide, d'une odeur comme arsenicale, qui est à la fois pénétrante et nauséabonde. Ce corps est très inflammable ; il brûle avec une flamme blanche qui a souvent quelque chose de verdâtre ; il est à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 55°, et paraît exercer sur l'économie une action délétère : des oiseaux qui avaient respiré pendant quelque temps sa vapeur sont tombés morts.

Le chlore se combine à froid avec l'oléène, et forme un chlorure liquide.

L'élaène est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il a une odeur pénétrante qui diffère un peu de celle de l'oléène. Il brûle avec une belle flamme blanche ; il bout vers 110° ; il est plus léger que l'eau ; l'acide sulfurique ne paraît pas exercer d'action sur l'élaène.

Ce carbure d'hydrogène se combine à froid avec le chlore, et forme un chlorure liquide que l'on prépare en faisant passer un courant de chlore dans l'élaène. La combinaison se fait avec un grand dégagement de chaleur : si l'on a eu le soin d'introduire l'élaène dans une cornue tubulée, on peut distiller le chlorure dans le courant de chlore. Pendant la combinaison il se dégage de grandes quantités d'acide chlorhydrique. Le chlorure d'élaène, convenablement purifié, est plus lourd que l'eau ; il possède une odeur assez agréable, qui ressemble à celle de l'essence d'anis ; il brûle avec une flamme verte et fuligineuse.

Pour obtenir l'oléène et l'élaène, on distille l'acide méta-oléique avec précaution, et en ayant soin de condenser les produits au moyen d'un mélange réfrigérant. Dans le cours de l'opération il se dégage de l'acide carbonique pur, tandis que de l'eau et un liquide huileux passent dans le récipient. Le liquide huileux est principalement formé d'oléène et d'élaène. On distille ce liquide à une température de 130°, afin de séparer l'oléène et l'élaène d'une certaine quantité d'huile empyreumatique dont on ne peut empêcher la formation, et qui ne distille pas à 130°. Le mélange d'élaène et d'oléène qui a passé à la distillation est agité avec une dissolution étendue de potasse, pour le débarrasser de quelques traces d'acides gras volatils qui l'accompagnent toujours ; on le soumet ensuite à la distillation, après l'avoir desséché à l'aide du chlorure de calcium. L'oléène passe le premier dans le récipient. On le purifie en le redistillant plusieurs fois, et en recueillant seulement dans chaque distillation les premiers produits obtenus. On le dessèche ensuite sur du chlorure de calcium.

L'élaène, pour être entièrement débarrassé d'oléène, doit avoir été exposé pendant longtemps à une température de 100°, puis ensuite distillé plusieurs fois. Il retient de petites quantités d'une huile empyreumatique, qu'on ne peut pas toujours enlever par des distillations simples; il faut, pour y parvenir, distiller l'élaène sur de la potasse, qui fixe alors l'huile empyreumatique.

Ainsi purifié, l'élaène, évaporé spontanément sur une lame de verre, ne doit plus laisser de trace huileuse.

ACIDE HYDROMARGARITIQUE. $C^{34}H^{35}O^{5},HO$.

Propriétés.

L'acide hydromargaritique est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en prismes rhomboïdaux, qui présentent une assez grande dureté. Quand cet acide est bien cristallisé, il diffère, par son aspect, des acides gras connus. Son point de fusion est à 68°.

Lorsqu'on soumet l'acide hydromargaritique à la distillation, il se décompose en eau et en acide métamargarique.

L'acide hydromargaritique forme avec les bases des sels neutres et des bisels. Les hydromargaritates solubles sont ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque. Ils ne cristallisent que très difficilement dans l'alcool. Ils sont décomposés en sels acides sous les mêmes influences que les métamargarates avec lesquels ils ont la plus grande ressemblance.

Préparation.

On prépare l'acide hydromargaritique en faisant bouillir, pendant quelques minutes, les eaux mères qui ont donné les acides méta-oléique et métamargarique. Il se dépose un mélange d'acide hydromargarique et hydroléique, que l'on sépare en profitant de l'inégale solubilité de ces acides dans l'alcool froid : l'acide hydromargaritique est fort peu soluble dans ce dissolvant, tandis qu'au contraire l'acide hydroléique s'y dissout presque en toutes proportions.

On divise donc préalablement dans un mortier le mélange des acides, puis on le traite par de l'alcool à 36°, qui laisse, après plusieurs traitements, l'acide hydromargaritique presque pur. Toutefois, pour amener cet acide à un état de pureté absolue, il faut le faire cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

ACIDE HYDROLÉIQUE. $C^{36}H^{34}O^{4},HO$.

Propriétés.

L'acide hydroléique est jaunâtre, insoluble dans l'eau, très soluble dans

l'alcool et dans l'éther. Il a souvent une légère odeur aromatique lorsqu'il n'a pas été purifié.

En se combinant avec les bases, l'acide hydroléique perd 1 équivalent d'eau, et forme des sels qui présentent les plus grandes analogies avec les méta-oléates.

Les hydroléates solubles cristallisent difficilement.

Préparation.

L'acide hydroléique se produit en même temps que l'acide hydromargaritique, par l'action de l'eau bouillante sur les acides sulfomargarique et sulfoléique. Il se trouve en dissolution dans l'alcool avec lequel on a lavé l'acide hydromargaritique, préparé comme nous l'avons dit précédemment. Pour le purifier, il faut le précipiter par l'eau de sa dissolution alcoolique, et le débarrasser de l'acide hydromargaritique en le soumettant pendant longtemps à l'action d'une température de quelques degrés au-dessous de zéro.

ACIDE HYDROMARGARIQUE. $C^{34}H^{34}O^{4},HO$.

Propriétés.

L'acide hydromargarique est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que l'acide métamargarique et l'acide hydromargaritique, et il se dépose de la dissolution alcoolique en gros mamelons; quand la dissolution est très concentrée, il cristallise quelquefois en très petites aiguilles peu brillantes.

L'acide hydromargarique fond à 60°. Lorsqu'il a été fondu et qu'on le laisse refroidir, il cristallise en une masse opaque qu'il est impossible de confondre avec l'acide métamargarique fondu, qui est presque transparent.

Si l'on soumet l'acide hydromargarique à la distillation, il se décompose et régénère de l'acide métamargarique.

En général, l'acide hydromargarique, en formant des sels, ne perd qu'un demi-équivalent d'eau; mais quand on le fond avec précaution sur de la litharge, la quantité d'eau qu'il perd est représentée alors par 1 équivalent. Il faut donc admettre que les sels préparés par double décomposition se précipitent avec un demi-équivalent d'eau.

Ce demi-équivalent d'eau, que les hydromargarates retiennent, ne peut pas être enlevé par la dessiccation; il faut, pour l'éliminer, faire chauffer les sels avec un excès de base; dans ce cas, le demi-équivalent d'eau disparaît, et est remplacé par un demi-équivalent de base, et l'on obtient des sels sesquibasiques.

On peut former directement des hydromargarates neutres, dans lesquels l'acide ne se trouve saturé que par la base, et qui donnent alors la véritable composition de l'acide hydromargarique anhydre ; ce sont les hydromargarates de baryte et de chaux.

Préparation.

On prépare l'acide hydromargarique en faisant dissoudre l'acide sulfomargarique dans l'eau, et en portant la liqueur à l'ébullition. Il se dépose de l'acide hydromargarique, que l'on purifie par des cristallisations successives dans l'alcool.

L'acide hydromargarique se produit aussi lorsqu'on mélange des quantités équivalentes d'acide métamargarique et d'acide hydromargaritique.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE AVEC LES AUTRES CORPS GRAS.

L'action de l'acide sulfurique sur les autres corps gras a été jusqu'à présent peu étudiée ; on sait cependant que le suif et le beurre, traités par l'acide sulfurique, donnent des acides qui ont exactement la même composition que ceux qui se produisent par l'action des alcalis.

En voyant, du reste, la facilité avec laquelle les corps gras neutres se transforment en acides gras lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique, il était permis de croire que la saponification sulfurique serait employée un jour dans la fabrication des bougies stéariques.

Cette prévision s'est réalisée : il existe, en effet, actuellement, plusieurs modes de fabrication de bougies stéariques qui sont basés en grande partie sur la saponification sulfurique.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS GRAS NEUTRES.

Les trois substances qui constituent la plupart des corps gras, soit d'origine végétale, soit d'origine animale, sont la *stéarine*, la *margarine* et l'*oléine*. On comprend alors que les huiles végétales et les graisses animales doivent offrir un grand nombre de propriétés communes. La plupart du temps la petite quantité de matières colorantes, sapides ou odorantes qu'elles contiennent, modifie à peine leurs propriétés chimiques.

Les corps gras qui existent dans les graines des végétaux sont ordinairement enfermés dans des cellules ; la chaleur ne suffirait pas pour

rompre ces cellules, il faut les briser par trituration ; on comprime ensuite à la presse les graines dont les cellules ont été brisées, et souvent on ajoute la chaleur à la pression.

Dans quelques cas, on déplace la matière grasse contenue dans les graines en soumettant celles-ci à l'action de l'eau ; il est rare qu'on emploie les dissolvants pour extraire les huiles des végétaux.

Les huiles ont une consistance tout à fait variable : quelques-unes peuvent rester liquides sous l'influence d'un froid assez considérable ; d'autres, comme l'huile d'olive, se solidifient toujours en hiver ; quelques-unes enfin présentent une consistance de graisse : tels sont les beurres de palme, de coco et de cacao.

Les huiles sont plus légères que l'eau ; leur densité varie entre 0,919 et 0,970.

L'air agit différemment sur elles : les unes sèchent rapidement et sont nommées *huiles siccatives ;* d'autres, au contraire, portent le nom d'*huiles non siccatives*, et ne se résinifient que très lentement.

Pendant leur dessiccation, les huiles absorbent de l'oxygène. Cette absorption se fait inégalement, et elle est favorisée par la chaleur. Ainsi, une huile de noix, qui en six mois n'avait absorbé que vingt à trente fois son volume d'oxygène, a pu absorber 80 volumes d'oxygène dans le mois suivant. (Th. de Saussure.)

Lorsqu'une huile s'oxyde à l'air, sa température s'élève rapidement, et l'on cite des exemples d'incendies qui se sont produits par l'inflammation spontanée des huiles au moment de leur oxydation. Ces sortes de combustions sont assez fréquentes lorsque les huiles sont divisées par certaines matières organiques, comme le coton.

Des huiles que l'on conserve dans des caves peuvent absorber une assez grande quantité d'oxygène pour que l'atmosphère de ces caves devienne impropre à la respiration.

Lorsque les graines et les diverses semences oléagineuses sont soumises à une division qui brise les cellules et met en contact intime les substances dont elles se composent, les corps gras neutres renfermés dans ces graines se changent en acides gras et en glycérine.

Ce dédoublement s'opère sous l'influence d'un ferment inconnu, mais dans des conditions parfaitement déterminées : on sait que l'air n'intervient pas dans la réaction. Ainsi des graines contenant une huile neutre, étant broyées et introduites aussitôt dans un vase que l'on ferme hermétiquement, donnent, lorsqu'on les comprime, au bout de quelques jours, une huile mélangée d'acides gras.

La rapidité avec laquelle a lieu cette saponification varie avec la température et la nature des graines broyées. Ainsi, tandis que des noix réduites en pâte ont donné, à une température de 10° à 25°, après cinq jours, une huile contenant 9 pour 100 de son poids d'acides gras, des

amandes douces ont donné, après trois semaines, une huile ne contenant que 3,5 pour 100 d'acides gras.

De plus, la quantité de ferment que contiennent les graines oléagineuses est insuffisante pour saponifier complétement leur huile. La graine d'œillette est celle qui a donné le plus d'acide gras; mais la proportion de cet acide n'a jamais dépassé 90 pour 100. (M. Pelouze.)

On admet généralement que les huiles sont formées par le mélange de la margarine avec l'oléine.

Il existe dans les huiles des oléines différentes; les huiles non siccatives diffèrent des huiles siccatives, non-seulement par leurs propriétés, mais aussi par leur composition (Boudet et Pelouze).

L'oléine des huiles non siccatives peut se transformer en une matière solide (l'*élaïdine*) sous l'influence des acides azotique et hypo-azotique, ou par l'action de l'azotate de protoxyde de mercure, lorsque ce sel ayant été préparé à froid, contient en dissolution une certaine quantité d'acide hypo-azotique.

Ce fait important, découvert par M. Poutet, de Marseille, a été ensuite examiné avec soin par M. Félix Boudet; il peut servir à reconnaître différents mélanges d'huile.

L'huile d'olive, en effet, se solidifie sous l'influence du proto-azotate de mercure, tandis que l'huile de graine, et particulièrement celle d'œillette, avec laquelle l'huile d'olive est souvent altérée, ne se solidifie pas.

En soumettant donc un mélange d'huile d'olive et d'huile de graine à l'action du proto-azotate de mercure, on peut en quelque sorte, d'après la consistance que prend le mélange, reconnaître la proportion des huiles qui le constituent.

Les huiles, exposées à l'air, deviennent acides et contractent une odeur désagréable; c'est ce phénomène qui porte le nom de *rancissement :* l'huile, dans ce cas, éprouve une espèce de fermentation qui est due à l'influence des corps azotés qu'elle tient en dissolution. On peut éviter jusqu'à un certain point le rancissement des huiles en les chauffant fortement; la chaleur coagule la matière animale et suspend son action.

Les huiles, soumises à l'influence de la chaleur, se transforment d'abord en acide margarique, en acide oléique et en glycérine; elles donnent ensuite naissance aux produits de décomposition de ces trois corps.

Le chlore et le brôme agissent sur les huiles et forment des produits bromés et chlorés qui n'ont pas encore été examinés.

M. Larivière a étudié l'action de l'acide azotique sur les différentes huiles; il a vu que les huiles siccatives et non siccatives donnent naissance d'abord à un acide que M. Laurent a découvert en traitant l'acide oléique par l'acide azotique, et produisent en outre constamment des acides cyanhydrique et œnanthylique.

HUILE D'OLIVE.

Cette huile s'obtient principalement en Provence, en Italie, en Espagne et sur les côtes d'Afrique. On récolte les olives quelque temps avant leur maturité ; on les écrase et on les presse à froid : cette première opération donne de l'*huile fine* ou *vierge*. Pour retirer une nouvelle quantité d'huile des olives comprimées, on les soumet à l'action de l'eau chaude, qui donne une huile de deuxième qualité. Il existe encore dans le commerce une huile d'olive de qualité inférieure, qu'on obtient en abandonnant à la fermentation les olives entières ou le résidu qu'elles laissent après leur compression.

Dans l'extraction de l'huile d'olive, il faut avoir soin de presser les olives dès qu'elles sont écrasées ; car en attendant quelque temps, il se manifeste dans la masse une sorte de fermentation qui nuit beaucoup à la qualité de l'huile.

L'huile d'olive commence à se congeler à quelques degrés au-dessus de 0° ; elle se rancit facilement, ce qui tient à l'altération d'une matière azotée qu'elle tient en dissolution. Sa densité à 12° est 0,919. Elle est solidifiée rapidement par l'azotate de protoxyde de mercure. Pour l'essayer, on la bat avec le douzième de son poids de ce sel : on reconnaît ainsi la présence de 1/10e et souvent de 1/20e d'huile d'œillette dans l'huile d'olive. Ce procédé d'essai est suffisant, car au-dessous de 1/10e, la fraude ne présente plus d'intérêt.

L'huile d'olive refroidie, comprimée, puis traitée à diverses reprises par l'éther, laisse cristalliser une matière blanche dont le point de fusion ne peut être porté au delà de 20°. Cette matière est une véritable combinaison d'oléine et de margarine, que la saponification transforme en un mélange d'acide oléique, d'acide margarique et de glycérine.

HUILE DE LIN.

Cette huile s'extrait des semences de lin commun, qui en fournissent un peu plus du cinquième de leur poids. Sa couleur est jaunâtre et son odeur faible. Sa densité, à 12°, est 0,939. C'est une des huiles que le froid congèle le plus difficilement ; elle ne se solidifie qu'à 15° ou 20° au-dessous de 0°. Elle se dissout dans 40 parties d'alcool froid, 5 parties d'alcool bouillant et dans 1,6 partie d'éther.

L'huile de lin est très siccative. Cette propriété, si utile pour la fabrication des vernis gras et des couleurs à l'huile, devient beaucoup plus prononcée dans l'huile de lin qui a été soumise pendant quelques heures à l'ébullition avec de la litharge ou du bi-oxyde de manganèse. La dessiccation de l'huile de lin est due à une absorption

d'oxygène. Au bout de quelques années d'exposition à l'air, elle se résinifie complétement.

L'huile de lin lithargyrée sert à préparer l'encre des imprimeurs, les vernis noirs sur cuir, les taffetas gommés, etc. On peut lui donner la consistance et, jusqu'à un certain point, l'élasticité du caoutchouc, et l'employer à préparer des sondes et plusieurs autres instruments de chirurgie.

L'huile de lin et les autres huiles siccatives ne donnent pas d'élaïdine avec l'acide hypo-azotique; elles restent liquides en présence de cet acide. Ces mêmes huiles contiennent une proportion d'hydrogène beaucoup moins considérable que les huiles non siccatives. Les acides liquides retirés des huiles siccatives ne donnent pas d'acide élaïdique et contiennent moins d'hydrogène que les acides gras des huiles non siccatives (Boudet et Pelouze).

L'huile de lin fraîche, et pressée à froid, est facilement saponifiable; elle produit avec la soude un savon jaune et mou. L'acide chlorhydrique sépare de la dissolution aqueuse de ce savon une huile liquide qui laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'acide margarique. M. Sacc a examiné l'acide gras liquide extrait de l'huile de lin; il l'a trouvé différent de l'acide oléique et lui a donné le nom d'*acide linoléique*. L'acide linoléique a pour formule $C^{46}H^{48}O^{5},HO$.

Cet acide est jaune pâle, inodore, très fluide; il absorbe l'oxygène de l'air avec une très grande rapidité, même lorsqu'il est uni aux bases et en particulier à l'oxyde de plomb. Cette propriété semble indiquer que dans l'altération de l'huile de lin par les corps oxydants, l'oxygène agit principalement sur l'acide linoléique.

L'huile de lin, chauffée avec de l'acide azotique étendu de 4 fois son poids d'eau, prend une belle couleur rouge et donne lieu à un dégagement de gaz sans odeur nitreuse. En prolongeant l'action de l'acide azotique sur cette huile, les vapeurs nitreuses apparaissent en abondance, et il se forme dans le mélange une espèce de membrane visqueuse, élastique, présentant, quand on l'étire, l'éclat de la soie. Cette substance jaunit bientôt et se solidifie en se changeant en une résine d'un brun rouge qui est mêlée à de l'acide margarique. L'eau mère acide laisse déposer, par la concentration et le refroidissement, de l'acide oxalique et de l'acide subérique.

L'huile de lin donne, par l'action de l'acide azotique, les acides pimélique, subérique, succinique et tous les produits de l'oxydation de l'acide margarique.

Les expériences de M. Jonas sur la transformation des huiles siccatives, et en particulier de l'huile de lin, en une espèce de caoutchouc (*caoutchouc des huiles*), provoqueront sans doute quelques nouvelles applications de cette huile.

L'huile de lin exposée à une haute température forme une *glu* épaisse comme de la térébenthine. En faisant bouillir pendant plusieurs heures ce résidu avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, on obtient une matière de consistance emplastique qui durcit par l'exposition à l'air. Cette matière s'amollit, sans toutefois se fondre, par la chaleur de l'eau bouillante et acquiert une grande élasticité ; elle a beaucoup de ressemblance avec le caoutchouc. Elle se gonfle considérablement dans l'éther et se dissout dans l'essence de térébenthine et dans le sulfure de carbone : une dissolution de potasse concentrée la durcit ; elle se dissout, au contraire, dans les liqueurs alcalines très étendues et reproduit par les acides un corps semblable au caoutchouc. Elle est soluble dans une dissolution alcoolique de potasse caustique : les acides la précipitent de cette dissolution.

M. Jonas a proposé l'emploi de la dissolution éthérée du *caoutchouc des huiles* pour rendre les étoffes imperméables.

Les huiles fournissent une quantité d'autant plus grande de ce caoutchouc qu'elles sont plus siccatives ; les huiles de noix et de lin en donnent huit ou dix fois autant que l'huile d'œillette.

HUILE DE BEN.

Cette huile donne, par la saponification, de l'acide stéarique, de l'acide margarique et deux nouveaux acides fixes, l'*acide bénique* et l'*acide moringique*.

L'*acide bénique* $C^{30}H^{29}O^{3},HO$ présente la plus grande analogie avec l'acide palmitique. Il cristallise en mamelons volumineux, qui sont fusibles à 53°, et forme un *éther bénique* $C^{4}H^{5}O,C^{30}H^{29}O^{3}$ soluble et cristallisable.

L'*acide moringique*, dont le nom est tiré de celui des semences de ben (*Moringa aptera*), a pour formule $C^{30}H^{27}O^{3},HO$. Il est liquide, incolore ou jaunâtre, d'une saveur et d'une odeur peu sensibles. Il cristallise quand on l'expose à la température de 0°, et se colore en rouge foncé par le contact de l'acide sulfurique. (M. Walter.)

D'après M. Voelcker, l'huile de ben qu'on trouve dans le commerce de la droguerie, et qui est extraite des noix du *Moringa oleifera*, donnerait, par la saponification, de l'acide margarique, de l'acide oléique et deux acides gras solides différents des acides bénique et moringique.

HUILE DE RICIN.

Cette huile, qui est employée en médecine comme purgatif, est extraite des semences du *Ricinus communis ;* elle est d'une consistance épaisse, d'une couleur jaunâtre, d'une saveur fade, qui devient âcre lorsque

l'huile a ranci ; elle se congèle à — 18°. Sa densité à 12° est 0,969. Elle se distingue des autres huiles par sa grande solubilité dans l'alcool et l'éther.

L'action des alcalis caustiques sur l'huile de ricin donne naissance à de la glycérine et à trois acides gras : l'*acide margaritique*, l'*acide ricinique* et l'*acide oléoricinique* ou *élaïodique* (Bussy et Lecanu).

L'ammoniaque convertit l'huile de ricin en *ricinolamide* $C^{38}H^{35}AzO^4$

Lorsqu'on distille l'huile de ricin avec une dissolution de potasse, il passe dans le récipient de l'alcool caprylique, tandis qu'il reste dans la cornue du sébacate de potasse (M. Bouis).

L'huile de ricin, traitée par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, donne de l'acide œnanthilique et du valérol (M. Arzbaecher).

D'après M. Saalmuller, l'huile de ricin contient un acide solide, l'*acide ricinoléique* $C^{38}H^{35}O^5,HO$, qui fond à 74° et se rapproche, par sa composition, de l'acide palmitique. La partie liquide contient un acide d'une densité égale à 0,94, solide à — 10°, huileux à la température ordinaire, jaunâtre, sans odeur, d'une saveur âcre et persistante.

M. Saalmuller a obtenu l'*éther ricinoléique* et plusieurs *ricinoléates*.

L'huile de ricin, soumise à la distillation, se décompose vers 270° et donne naissance à divers produits volatils parmi lesquels se trouvent les acides ricinique, élaïodique, œnanthylique, une petite quantité d'acroléine et une proportion considérable d'une substance particulière que M. Bussy a décrite sous le nom d'*œnanthol*.

L'œnanthol peut être séparé, par des distillations réitérées, des acides qui l'accompagnent, et purifié par une rectification sur du chlorure de calcium.

Ce corps a pour formule $C^{14}H^{14}O^2$; il est incolore, très fluide, d'une odeur aromatique pénétrante assez agréable ; sa saveur est sucrée d'abord, puis âcre et pénétrante ; il est à peine soluble dans l'eau, mais il se dissout en proportion considérable dans l'alcool et l'éther. Il bout entre 155° et 160°, en subissant toutefois une décomposition partielle, et forme avec l'eau un hydrate cristallisé $C^{14}H^{14}O^2,HO$.

L'oxygène et l'air le transforment avec une extrême rapidité, même à la température ordinaire, en acide œnanthylique :

$$\underbrace{C^{14}H^{14}O^2}_{\text{Œnanthol.}} + O^2 = \underbrace{C^{14}H^{13}O^3,HO}_{\text{Acide œnanthylique.}}$$

Les divers agents d'oxydation opèrent facilement la transformation de l'œnanthol en acide œnanthylique. La potasse en fusion produit, avec l'œnanthol, un dégagement d'hydrogène et de l'œnanthylate de potasse : $C^{14}H^{14}O^2 + KO,HO = KO,C^{14}H^{13}O^3 + H^2$.

L'œnanthol réduit, comme l'aldéhyde, les sels d'argent ; les vases dans lesquels a lieu cette réaction se trouvent argentés.

L'œnanthol absorbe rapidement le chlore, produit de l'acide chlorhydrique et un corps analogue au chloral, qui a pour formule $C^{14}H^{11}Cl^3O^2$.

L'acide azotique étendu et froid transforme l'œnanthol en une substance isomérique, inodore, cristallisable et fusible à 12°, nommée *metœnanthol.*

L'œnanthol se forme en petite quantité, lorsqu'on traite par l'acide azotique les acides stéarique et margarique ; mais il est alors mélangé à de l'acide œnanthylique résultant de l'oxydation de l'œnanthol.

(M. Bussy.)

L'acide azotique produit encore, en réagissant sur l'œnanthol, de l'acide caproïque, de l'acide oxalique et du *nitracol*, matière huileuse découverte par M. Redtenbacher dans les produits de l'oxydation de l'acide choloïdique.

Lorsqu'on chauffe pendant vingt-quatre heures, en vase clos, à une température de 120°, l'œnanthol avec cinq ou six fois son poids de potasse concentrée, on en sépare une huile volatile que l'on considère comme un *hydrure d'œnanthyle* $C^{14}H^{14}O$. Ce composé est facilement transformé en acide œnanthylique par l'acide azotique ou par la potasse en fusion. (M. Tilley.)

Il se forme en outre dans cette réaction de l'acide œnanthylique qui reste combiné avec la potasse. (M. Williamson.)

Les bisulfites alcalins produisent avec l'œnanthol des combinaisons cristallisables. Cette propriété peut servir dans la purification de l'œnanthol. Si, après avoir agité avec du carbonate de potasse les produits bruts de la distillation de l'huile de ricin, on chauffe le mélange, on décante la liqueur oléagineuse qui se sépare, et on la fait digérer à une douce chaleur avec une dissolution de bisulfite de soude, l'œnanthol se dissout, tandis que les substances étrangères restent insolubles, et peuvent être enlevées par décantation. La combinaison d'œnanthol et de bisulfite de soude cristallise par le refroidissement. En la décomposant à chaud par l'acide sulfurique étendu, on en sépare l'œnanthol (M. Bertagnini).

ACIDE OENANTHYLIQUE. $C^{14}H^{13}O^3,HO$.

C^{14}	1050,00		64,61
H^{13}	162,50		10,00
O^3	300,00		19,07
HO	112,50		6,32
	1625,00		100,00

L'huile de ricin, traitée par l'acide azotique, donne naissance à de

l'acide subérique, à de l'acide oxalique, et surtout à de l'acide œnanthylique.

L'acide œnanthylique est liquide, d'une odeur aromatique agréable, d'une saveur sucrée et piquante. L'eau n'en dissout que des traces ; il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide azotique. Soumis à l'action de la chaleur, il distille vers 148°, mais une partie s'altère constamment et donne des produits empyreumatiques.

L'acide œnanthylique ne se solidifie pas sous l'influence d'un abaissement de température de — 15° à — 20°. Il brûle avec une flamme claire et fuligineuse. Cet acide présente avec l'acide œnanthique une certaine analogie de composition et de propriétés. Il ne diffère de l'acide œnanthique que par 1 équivalent d'oxygène :

$C^{14}H^{13}O^{3},HO$ . . . . . Acide œnanthylique.
$C^{14}H^{13}O^{2},HO$ . . . . . Acide œnanthique.

Les *œnanthylates* ont pour formule générale $MO,C^{14}H^{13}O^{3}$. Le sel de potasse est incristallisable : sa dissolution concentrée produit une gelée épaisse et transparente. Il donne de l'acide œnanthylique anhydre lorsqu'on le distille avec de l'oxychlorure de phosphore.

L'acide œnanthylique anhydre est oléagineux, d'une odeur analogue à celle de l'acide caprylique anhydre. Sa densité, prise à 11°, est égale à 0,92. Il se change en *œnanthylamide* $C^{14}H^{15}AzO^{2}$ sous l'influence du gaz ammoniac. (MM. Chiozza et Malerba).

Les œnanthylates de baryte et de strontiane se présentent en paillettes nacrées et brillantes.

L'œnanthylate de cuivre est soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'eau ; il cristallise en aiguilles d'un beau vert.

L'œnanthylate de plomb est aussi cristallisable. Le sel d'argent est blanc, insoluble, on peut l'obtenir par double décomposition.

Pour obtenir l'acide œnanthylique, on chauffe dans un appareil distillatoire de verre 1 partie d'huile de ricin avec 2 parties d'acide azotique étendu du double de son volume d'eau. Il se manifeste une vive réaction. Après plusieurs heures d'ébullition, on traite par l'eau les produits distillés qui contiennent de l'acide œnanthylique, de l'acide azotique et de l'acide hypo-azotique. On voit nager à la surface de la liqueur une substance huileuse qu'on distille de nouveau avec de l'eau. On la dessèche en dernier lieu au moyen de l'acide phosphorique fondu. L'acide œnanthylique est alors pur et anhydre et se sépare facilement de l'acide phosphorique qui a servi à le dessécher.

ÉTHER OENANTHYLIQUE. $C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^3$.

Cet éther est très mobile, plus léger que l'eau, d'une odeur agréable, qui diffère peu de celle de la nitrobenzine. Il est soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. Il cristallise confusément sous l'influence d'un froid de — 15° à — 20°.

L'éther œnanthylique se volatilise sans altération. On peut l'obtenir anhydre, en le distillant sur du chlorure de calcium, dans un courant d'acide carbonique.

Le procédé général de préparation des éthers que nous avons indiqué, et qui consiste à diriger un courant de gaz chlorhydrique dans la dissolution alcoolique de l'acide qu'on veut éthérifier, est applicable à l'éther œnanthylique.

PALMINE. — ACIDE PALMIQUE. $C^{34}H^{32}O^5,HO$.

C^{34}	2550,00	71,57
H^{32}	400,00	11,22
O^5	500,00	14,03
HO	112,50	3,18
	3562,50	100,00

L'huile de ricin, traitée à froid par l'acide hypo-azotique, l'acide azotique ou l'acide sulfureux, donne naissance à une matière neutre, la *palmine* (M. F. Boudet).

La palmine, amenée à l'état de pureté par la pression et les dissolvants, est blanche, insipide, fusible à 43°, insoluble dans l'eau, soluble à 30° dans le double de son poids d'alcool, très soluble dans l'éther. La saponification peut changer la palmine en glycérine et en un acide particulier, l'*acide palmique*, qu'on obtient aussi en traitant à chaud l'huile de palme par l'acide azotique pur, ou par l'acide hypo-azotique.

L'acide palmique, purifié par des cristallisations successives dans l'alcool, fond à 44°. Il laisse après le refroidissement une masse de cristaux groupés en étoiles.

L'*éther palmique* $C^4H^5O,C^{34}H^{32}O^5$ forme des cristaux fusibles à 16°,5, presque insolubles dans l'eau et très solubles dans l'alcool. On l'obtient comme la plupart des éthers gras, en saturant de gaz acide chlorhydrique une dissolution alcoolique d'acide palmique.

HUILE DE PALME.

Cette huile est retirée par expression des amandes du fruit d'une espèce de palmier qui croît principalement en Guinée et au Sénégal.

L'huile de palme fond à 29°; elle a une odeur agréable, une couleur

jaune ; on la décolore en la soumettant à l'action combinée de l'air, de l'eau et d'une température d'environ 100°.

L'huile de palme est principalement formée par une matière neutre, fusible à 50°, la *palmitine*, que les alcalis hydratés transforment en glycérine et en *acide palmitique*. Cette substance est mêlée dans l'huile de palme avec une matière colorante jaune et un ferment qui transforme peu à peu la palmitine en glycérine et en acide palmitique. L'huile de palme récente ne contient que de très faibles quantités d'acides gras libres, mais elle s'acidifie peu à peu et subit une véritable *saponification spontanée*. Son point de fusion s'élève alors, et elle peut contenir avec le temps jusqu'aux quatre cinquièmes de son poids d'acide libre (Boudet et Pelouze).

L'huile de palme est l'objet d'un commerce considérable, surtout en Angleterre, où l'on emploie annuellement une vingtaine de millions de kilogrammes de cette huile à la fabrication des savons et des bougies. Après l'avoir décolorée, on peut en séparer, par une pression convenablement ménagée, une huile liquide et une substance solide, fusible entre 45° et 49° (palmitine presque pure), avec laquelle on fait directement des bougies. L'huile fluide et l'huile dans son état naturel servent à fabriquer des savons.

PALMITINE.

La palmitine est cristallisable, peu soluble dans l'alcool et soluble en toutes proportions dans l'éther. Elle présente trois points de fusion différents, 46°, 61°,7, 62°,8, qui correspondent, comme ceux de la stéarine, à trois modifications physiques distinctes (M. Duffy). Elle se solidifie à 45°,5.

La palmitine se rencontre non-seulement dans l'huile de palme (Fremy), mais encore dans la cire du Japon (Sthamer), dans la graisse humaine (Heintz) et dans les grains de café (Rochleder).

Pour retirer la palmitine de l'huile de palme, il faut exprimer cette huile, laver le résidu avec de l'alcool bouillant, et le purifier par des cristallisations successives dans l'éther.

On produit artificiellement la palmitine en combinant directement l'acide palmitique avec la glycérine (M. Berthelot).

ACIDE PALMITIQUE. $C^{32}H^{31}O^{3},HO$.

C^{32}	2400,00	75,00
H^{31}	387,50	12,10
O^{3}	300,00	9,37
HO	112,50	3,53
	3200,00	100,00

Cet acide a été découvert il y a quelques années dans le savon d'huile de palme, dont il constitue la plus grande partie (Fremy). Il est identique avec l'acide éthalique, et très probablement aussi avec l'acide qui prend naissance quand on traite par la potasse fondue plusieurs corps gras, et particulièrement les acides oléique et élaïdique.

L'acide palmitique pur fond à 58°. La distillation l'altère légèrement; elle abaisse son point de fusion, mais on retrouve la plus grande partie de cet acide en le faisant cristalliser dans l'alcool.

L'acide palmitique se dépose, d'une dissolution alcoolique, en paillettes brillantes qui ressemblent à celles produites par l'acide margarique. Le chlore l'altère en formant de l'acide chlorhydrique et divers acides gras chlorés. L'acide palmitique impur, tel qu'on l'obtient directement en décomposant le savon d'huile de palme par un acide, contient, indépendamment de l'acide palmitique et d'un acide liquide, un nouvel acide volatil, fusible à 51°, complétement inaltérable par l'acide azotique, et qui a pour formule $C^{31}H^{30}O^{3},HO$. La composition de cet acide (*acide palmitonique*) a été confirmée par les analyses de plusieurs sels et de l'éther palmitonique (M. Schwartz).

Lorsqu'on expose pendant longtemps au contact de l'air l'acide palmitique à une température de 250° à 300°, 1 équivalent de carbone et 1 équivalent d'hydrogène se dégagent à l'état d'acide carbonique et d'eau, et il se produit de l'acide palmitonique :

$$\underbrace{C^{32}H^{32}O^{4}}_{\text{Acide palmitique.}} + O^{3} = CO^{2} + HO + \underbrace{C^{31}H^{31}O^{4}}_{\text{Acide palmitonique.}}.$$

(M. Schwartz.)

On prépare l'acide palmitique en décomposant par l'acide chlorhydrique le savon d'huile de palme. L'acide palmitique, ainsi obtenu, doit être purifié par des cristallisations successives dans l'alcool.

PALMITATES.

L'acide palmitique étant monobasique, les palmitates neutres ont pour formule générale $MO,C^{32}H^{31}O^{3}$.

Excepté les palmitates de potasse, de soude et d'ammoniaque, tous les sels formés par l'acide palmitique sont insolubles dans l'eau.

Les palmitates à base d'alcali se préparent directement en saturant l'acide palmitique par la potasse, la soude ou l'ammoniaque. Les autres palmitates se produisent par double décomposition.

Palmitate de potasse. $KO,C^{32}H^{31}O^3$. — Ce sel est blanc, cristallisable, fusible, soluble dans une petite quantité d'eau, dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Un excès d'eau le décompose facilement.

Palmitate de soude. $NaO,C^{32}H^{31}O^3$. — Le palmitate de soude est blanc, soluble dans l'alcool et dans une petite quantité d'eau.

Les *palmitates de baryte* et *de magnésie* sont blancs et insolubles.

Palmitate de cuivre. $CuO,C^{32}H^{31}O^3$. — Ce sel est pulvérulent, d'un bleu verdâtre, fusible et facilement décomposable par l'action de la chaleur.

Palmitate de plomb. $PbO,C^{32}H^{31}O^3$. — Le palmitate de plomb est blanc, cristallin, fusible vers 115°.

Palmitate d'argent. $AgO,C^{32}H^{31}O^3$. — Ce sel est blanc et amorphe ; la lumière l'altère difficilement.

ÉTHER PALMITIQUE. $C^{36}H^{36}O^4 = C^4H^5O,C^{32}H^{31}O^3$.

C^{36}	2700,00	76,05
H^{36}	450,00	12,67
O^4	400,00	11,28
	3550,00	100,00

L'éther palmitique est solide, cristallisable, fusible à 24°,2, soluble dans l'alcool. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique à travers une dissolution saturée d'acide palmitique dans l'alcool. (Fremy.)

PALMITATE D'AMYLÈNE. $C^{42}H^{42}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^{32}H^{31}O^3$.

C^{42}	3150,00	77,30
H^{42}	525,00	12,88
O^4	400,00	9,82
	4075,00	100,00

Le palmitate d'amylène, ou éther palmitique de l'alcool amylique, est solide, très mou et fusible à 13°,5. On le prépare comme l'éther palmitique de l'alcool ordinaire. (M. Duffy.)

COMBINAISONS DE L'ACIDE PALMITIQUE AVEC LA GLYCÉRINE.

L'acide palmitique forme avec la glycérine trois combinaisons particulières :

La monopalmitine. . . . . $C^{38}H^{38}O^{8}$.
La dipalmitine. . . . . $C^{70}H^{70}O^{12}$.
Et la tripalmitine . . . . . $C^{102}H^{98}O^{12}$.

La *monopalmitine* cristallise en prismes incolores groupés autour d'un centre commun. Cette substance fond à 58° et distille sans altération dans le vide barométrique ; elle donne de l'acroléine lorsqu'on la chauffe au contact de l'air. Elle se dissout facilement dans l'éther.

L'oxyde de plomb dédouble à 100° la monopalmitine en glycérine et en acide palmitique.

On obtient la monopalmitine en chauffant pendant vingt-quatre heures à 200° un mélange formé de glycérine et d'acide palmitique.

La *dipalmitine* se présente sous l'aspect de tables ou d'aiguilles incolores, qui sont fusibles à 59°, se décomposent en donnant de l'acroléine quand on les chauffe au contact de l'air, et brûlent ensuite sans laisser de résidu. L'oxyde de plomb la saponifie rapidement à 100°.

On la produit en chauffant à 100°, pendant cent quatorze heures, un mélange de glycérine et d'acide palmitique.

La *tripalmitine* est solide, fusible à 60°, solidifiable à 46°. Elle se décompose, sous l'influence de l'oxyde de plomb, en glycérine et en acide palmitique. On l'obtient en maintenant, pendant cent vingt-huit heures, à 250° un mélange formé de 1 partie en poids de monopalmitine et de 10 parties d'acide palmitique.

La tripalmitine est isomérique avec la palmitine naturelle.

(M. Berthelot.)

BEURRE OU HUILE DE COCO.

On extrait cette huile de la noix de coco. C'est une des matières grasses naturelles les plus complexes. On en retire, par la saponification, de la glycérine et six acides différents, circonstance qui semble indiquer, dans le beurre de coco, l'existence de six principes immédiats neutres.

Le beurre de coco est blanc ou légèrement coloré en jaune ; il fond entre 15° et 20°. Il rancit facilement, et son odeur, d'abord très faible, devient désagréable et rappelle celle du fromage fort.

Les acides qu'on peut retirer du savon de beurre de coco, en le décomposant par un léger excès d'acide sulfurique, sont les suivants :

L'acide caproïque.	$C^{12}H^{12}O^4$.
L'acide caprylique	$C^{16}H^{16}O^4$.
L'acide caprique	$C^{20}H^{20}O^4$.
L'acide laurostéarique	$C^{24}H^{24}O^4$.
L'acide myristique	$C^{28}H^{28}O^4$.
L'acide palmitique	$C^{32}H^{32}O^4$.

La présence de l'acide sébacique dans les produits de la distillation des acides du beurre de coco semble démontrer la présence de l'oléine dans le beurre de coco (M. Saint-Evre).

LAUROSTÉARINE.

Cette substance a été extraite des baies de laurier, par M. Marston. Elle est contenue aussi dans le beurre de cacao et dans les fèves de pichurim.

La laurostéarine forme des aiguilles blanches, d'un éclat soyeux, fusibles vers 44°, peu solubles à froid dans l'alcool, assez solubles à chaud dans le même dissolvant, et très solubles dans l'éther.

La laurostéarine, soumise à la distillation, donne de l'acroléine. Elle se dédouble, sous l'influence des alcalis, en glycérine et en *acide laurostéarique*.

Pour retirer la laurostéarine des baies de laurier, on épuise ces baies par l'alcool bouillant. L'extrait alcoolique, filtré à chaud, dépose en se refroidissant des cristaux de laurostéarine impure. Cette substance est fondue au bain-marie, filtrée pour la séparer d'une matière résineuse, et soumise ensuite à des cristallisations répétées dans l'alcool. On l'obtient ainsi dans un état de pureté absolue.

ACIDE LAURIQUE OU LAUROSTÉARIQUE. $C^{24}H^{23}O^3,HO$.

C^{24}	1800,00	72,00
H^{23}	287,50	11,50
O^3.	300,00	12,00
HO	112,50	4,50
	2500,00	100,00

Cet acide est cristallisable, d'une densité égale à 0,883. Il entre en fusion vers 43° et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

L'acide laurostéarique, uni à la glycérine anhydre (*laurostéarine*), constitue la partie la plus considérable du beurre de coco. On le trouve aussi dans l'huile de laurier et dans les fèves de pichurim (M. Marston).

Pour obtenir l'acide laurostéarique, on traite la laurostéarine par une dissolution de potasse. Le savon ainsi produit est précipité par

le sel marin, dissous dans l'eau et décomposé à chaud par l'acide tartrique.

Les laurostéarates sont peu connus.

L'*éther laurostéarique* $C^4H^5O,C^{24}H^{23}O^3$ ressemble à une huile; il a une saveur fade et une odeur de fruit. Sa densité est 0,65 à 20°. Il cristallise à — 10° et distille sans altération vers 264°. Cet éther se prépare en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide laurostéarique. On ajoute de l'eau à la liqueur ; l'éther s'en sépare ; on le lave d'abord avec de l'eau légèrement alcaline, puis avec de l'eau pure, et on le dessèche sur du chlorure de calcium.

BEURRE OU HUILE DE MUSCADE.

Cette huile, qui ressemble à du suif, s'extrait par expression des noix de muscade. Elle est formée d'une matière solide, blanche, et d'une matière liquide, jaune, indéterminée : elle contient une faible quantité d'une huile volatile qui lui communique l'odeur agréable de la muscade.

A l'aide de la compression dans du papier non collé, de dissolutions et de cristallisations réitérées dans l'éther, on extrait de l'huile de muscade une matière solide, la *myristine*.

MYRISTINE.

La myristine est cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. Elle fond à 31° et s'altère par la distillation.

Les alcalis hydratés convertissent la myristine en glycérine et en *acide myristique*. La même transformation s'opère lorsqu'on fait digérer au bain-marie la myristine avec une dissolution de sous-acétate de plomb.

(M. Playfair.)

ACIDE MYRISTIQUE. $C^{28}H^{27}O^3,HO$.

C^{28}	2100,00	73,68
H^{27}	337,50	11,84
O^3	300,00	10,52
HO	112,50	3,96
	2850,00	100,00

Cet acide forme des cristaux blancs, soyeux, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans ce liquide bouillant, fusibles à 43°. Ils ne peuvent être distillés sans éprouver une altération partielle.

On obtient l'acide myristique en saponifiant la myristine par la potasse, et en décomposant à chaud le savon de myristine par l'acide

chlorhydrique. L'acide myristique se sépare sous la forme d'une huile incolore, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. On le lave avec de l'eau bouillante pour enlever l'acide chlorhydrique dont il est imprégné.

Les *myristates* ont pour formule $MO,C^{28}H^{27}O^3$.

Le *sel* de potasse est cristallin, très soluble dans l'eau, dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Pour l'obtenir, on chauffe l'acide myristique avec une dissolution concentrée de carbonate de potasse, on évapore la liqueur à sec et l'on reprend le résidu par l'alcool.

Le myristate de potasse, traité à une douce chaleur par l'oxychlorure de phosphore, donne de l'acide myristique anhydre $C^{28}H^{27}O^3$, qui présente l'aspect d'une masse solide, offrant quelques traces de cristallisation (MM. Chiozza et Malerba).

Les *myristates de baryte* et *de chaux* sont des précipités blancs, fort peu solubles dans l'eau et l'alcool. Le sel de chaux, soumis à la distillation, donne la *myristone* $C^{54}H^{54}O^2$?, matière cristalline, incolore, inodore et fusible à 75° (M. Overbeck).

Le *myristate d'argent* est blanc, cristallisable, insoluble dans l'eau et très soluble dans l'ammoniaque.

L'*éther myristique* $C^4H^5O,C^{28}H^{27}O^3$ est liquide, huileux, transparent, faiblement coloré en jaune, d'une densité égale à 0,864. Il est très soluble à chaud dans l'alcool et dans l'éther. On le prépare en faisant passer du gaz acide chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique d'acide myristique, et en versant dans le mélange de l'eau qui en sépare l'éther myristique.

BEURRE DE CACAO.

Le beurre de cacao présente une odeur et une saveur agréables ; il est blanc, demi-transparent, insoluble dans l'eau, soluble, surtout à chaud, dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine. Après avoir cristallisé un grand nombre de fois dans l'éther, il fond à 29°. Sa densité est 0,91.

La partie solide du beurre de cacao, séparée de la partie liquide qui ressemble à de l'oléine, paraît être une combinaison définie d'oléine et de stéarine (Boudet et Pelouze).

Pour extraire le beurre de cacao des fèves de cacao, on les réduit dans un mortier légèrement chauffé en une pâte que l'on mêle avec une petite quantité d'eau et que l'on exprime dans une toile entre deux plaques métalliques préalablement chauffées dans l'eau bouillante.

ACIDE ANAMIRTIQUE. $C^{35}H^{34}O^{3},HO$.

C^{35}	2625,00	75,81
H^{34}	425,00	12,27
O^{3}	300,00	8,66
HO	112,50	3,26
	3462,50	100.00

La coque du Levant contient une matière grasse particulière, fusible à 36°, qui se dépose de sa dissolution dans l'éther bouillant en groupes cristallins dendritiques. Cette matière, désignée sous le nom d'*anamirtine*, donne, sous l'influence prolongée des alcalis hydratés, de la glycérine et de l'*acide anamirtique*. L'anamirtine est mêlée, dans l'huile de coque du Levant, à une huile liquide qui paraît contenir de l'oléine, car elle fournit de l'acide sébacique et de l'acroléine par la distillation.

L'acide anamirtique $C^{35}H^{34}O^{3},HO$ cristallise en aiguilles fines, d'un éclat nacré, fusible à 68°. Sa dissolution alcoolique, traitée par l'acide chlorhydrique, produit un éther solide, fusible à 32°, d'une saveur butyreuse.

L'*éther anamirtique* $C^{4}H^{5}O,C^{35}H^{34}O^{3}$ est volatil, mais cependant il se décompose en partie par la distillation.

ACIDE OENANTHIQUE. $C^{14}H^{13}O^{2},HO$.

C^{14}	1050,00	68,85
H^{13}	162,50	10,65
O^{2}	200,00	13,11
HO	112,50	7,39
	1525,00	100,00

Cet acide, libre ou combiné avec l'éther (*éther œnanthique*), a été trouvé dans le vin (MM. Liebig et Pelouze). M. Balard a signalé l'existence de l'éther œnanthique dans l'eau-de-vie de marc où il se trouve mêlé avec de l'alcool amylique.

L'acide œnanthique est incolore, sans saveur ni odeur bien sensibles ; sa consistance est butyreuse, sa fusibilité très grande ; il rougit le tournesol, et se dissout en proportion considérable dans l'alcool, dans l'éther et dans les alcalis caustiques et carbonatés.

Son point d'ébullition s'élève peu à peu de 260° à 295°. Les premiers produits de la distillation sont de l'eau et de l'acide hydraté. L'acide qui distille ensuite est anhydre et a pour formule $C^{14}H^{13}O^{2}$.

L'acide œnanthique anhydre a un point d'ébullition et un point de

fusion plus élevés que l'acide monohydraté. Il se combine directement avec l'eau et reproduit l'acide ordinaire.

On peut facilement obtenir l'acide œnanthique en traitant l'éther œnanthique par une dissolution chaude et concentrée de potasse ou de soude caustique. Il se dégage de l'alcool et il reste un savon qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu d'eau. L'acide œnanthique se sépare immédiatement et vient former, à la surface de la liqueur, une couche huileuse qu'on décante et qu'on lave à l'eau chaude. L'acide est ensuite desséché sur du chlorure de calcium ou dans le vide.

ÉTHER OENANTHIQUE. $C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^2$.

C^{18}	1350,00	72,00
H^{18}	225,00	12,00
O^3	300,00	16,00
	1875,00	100,00

Cet éther existe dans tous les vins et leur communique l'odeur particulière qui les caractérise.

L'éther œnanthique est liquide, très fluide, d'une saveur âcre et désagréable, d'une odeur de vin excessivement forte et qui est presque enivrante. Il est très soluble dans l'alcool et les éthers. Sa densité est 0,862; il bout à 230°; sa vapeur, qui est très inflammable, a une densité égale à 10,477. Un volume de cet éther est formé d'un demi-volume d'acide œnanthique et d'un demi-volume d'éther.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur l'éther œnanthique, il se produit un *éther œnanthique chloré* $C^4HCl^4O,C^{14}H^{13}O^2$, qui est liquide, sirupeux, d'une odeur agréable, d'une saveur amère, soluble dans l'alcool et dans la potasse en dissolution aqueuse.

Les acides minéraux versés dans une dissolution d'éther œnanthique chloré dans la potasse, en séparent une huile incolore, inodore, d'une saveur désagréable, acide aux réactifs colorés : c'est l'*acide œnanthique chloré* $C^{14}H^{11}Cl^2O^2,HO$. (M. Malaguti.)

L'éther œnanthique est décomposé par les alcalis hydratés avec beaucoup plus de facilité que les autres éthers gras. Il n'est altéré ni par les carbonates alcalins ni par l'ammoniaque.

Pour produire l'éther œnanthique, on chauffe à 150° un mélange de 5 parties de sulfovinate de potasse et de 1 partie d'acide œnanthique hydraté. Il se forme à la surface du mélange un liquide huileux composé d'éther et d'acide œnanthique; on sépare ce dernier acide par une dissolution chaude de carbonate alcalin.

Lorsqu'on distille de grandes quantités de vin ou de lie de vin, on obtient à la fin de l'opération une substance huileuse qui est un

mélange d'acide et d'éther œnanthique. L'éther brut, soumis à une distillation ménagée, laisse volatiliser l'éther œnanthique presque pur, si l'on a soin de ne recueillir que le premier quart du produit. On peut obtenir plus facilement l'éther pur, en agitant l'éther brut avec une dissolution chaude de carbonate de soude qui dissout l'acide libre sans altérer l'éther. Le mélange, devenu laiteux, doit être soumis pendant quelques instants à l'ébullition : l'éther s'en sépare et forme à la surface du liquide aqueux une couche qu'on peut enlever facilement. En faisant subir à l'éther un second traitement semblable au premier et l'agitant ensuite avec du chlorure de calcium, on l'obtient tout à fait pur.

L'éther œnanthique n'existe pas dans le jus de raisin ; on doit donc le considérer comme un produit de fermentation. L'odeur des vins vieux, beaucoup plus forte que celle des vins nouveaux, semble indiquer que l'éther œnanthique continue à se former pendant le travail qui suit la fermentation.

ŒNANTHATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3O,C^{14}H^{13}O^2$.

C^{16}	1200,00	70,58
H^{16}	200,00	11,76
O^3	300,00	17,66
	1700,00	100,00

L'éther œnanthique de l'esprit de bois peut être préparé comme l'a indiqué M. Cahours, en soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'esprit de bois, d'acide sulfurique concentré et d'acide œnanthique.

Nous ferons suivre l'étude des matières grasses les plus importantes que l'on extrait des végétaux d'un tableau indiquant les noms, les propriétés principales et l'origine de diverses huiles végétales moins connues :

NOMS DES HUILES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Huile d'amande.	Cette huile est jaunâtre, fluide, inodore, d'une saveur agréable, peu soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther. Elle se concrète à — 25° (Schübler) et rancit facilement au contact de l'air. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,918. On s'en sert en médecine et dans la parfumerie.	L'huile d'amande provient des fruits de l'*Amygdalus communis*.
Huile d'arachide.	L'huile d'arachide, obtenue à froid, est à peu près incolore et inodore. Sa saveur rappelle celle des haricots verts. Elle se dissout à peine dans l'alcool, mais elle est très soluble dans l'éther. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,913. La même huile, extraite à chaud, possède une odeur désagréable. Cette huile, saponifiée par la soude, donne un mélange d'acides gras cristallisables parmi lesquels se trouve l'*acide arachidique*, qui a pour formule $C^{40}H^{40}O^{4}$. (M. Gœssmann.)	Cette huile se retire par expression des graines d'*Arachis hypogæa*.
Huile de baleine	L'huile de baleine est d'un jaune foncé ; son odeur est désagréable ; sa densité égale à 0,927. Elle se concrète en partie à 0°. Cette huile sert à l'éclairage. On l'emploie dans la fabrication des savons et des cuirs.	L'huile de baleine s'extrait par fusion de l'espèce de lard qui existe sous la peau des baleines.
Huile de bassia.	Cette huile, récemment préparée, est solide et de couleur jaune ; elle se décolore rapidement sous l'influence de la lumière. Sa densité est égale à 0,958. L'huile de bassia entre en fusion au-dessus de 26°. Elle est peu soluble dans l'alcool et plus soluble dans l'éther. Elle se saponifie facilement. Le savon d'huile de bassia, décomposé par un acide, donne : 1° de l'acide oléique ; 2° un acide particulier, l'*acide bassique ;* 3° un acide moins fusible que l'acide bassique, et qui a pour formule $C^{30}H^{30}O^{4}$. (M. Hardwick.)	On la retire des graines du *Bassia latifolia*.
Huile de belladone	Cette huile est d'un beau jaune, inodore, et d'une saveur fade. Sa densité, prise à 5°, est égale à 0,925. L'huile de belladone commence à s'épaissir à — 16° et se solidifie complétement à — 27°,5. Elle répand, pendant son extraction, des vapeurs qui donnent le vertige aux ouvriers. On l'emploie pour l'éclairage.	Cette huile s'extrait de la semence d'*Atropa Belladona*.
Huile de cachalot.	L'huile de cachalot est jaune, inodore, d'une saveur désagréable, d'une densité égale à 0,868. Elle se solidifie en partie à 8° et se concrète sous l'influence de l'acide azoteux. Après l'avoir saponifiée par la potasse, on peut retirer du savon plusieurs acides gras, parmi lesquels se trouve un acide liquide à 16°, et qui a pour formule $C^{36}H^{36}O^{4}$ (M. Scharling). L'huile de cachalot est siccative.	Cette huile provient du cachalot à bec (*Balæna rostrata*).

Huile de cameline.	Cette huile est jaunâtre, inodore et insipide. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,925. L'huile de cameline se solidifie à — 18°. Elle est siccative. On s'en sert pour l'éclairage.	L'huile de cameline se retire des graines du *Myagrum sativum*.
Huile de chènevis.	L'huile de chènevis, extraite nouvellement, est verdâtre; mais elle jaunit bientôt au contact de l'air. Cette huile se fige à — 15°. Son odeur est désagréable, sa saveur extrêmement fade. On se sert de l'huile de chènevis pour l'éclairage et pour confectionner certains vernis.	L'huile de chènevis se retire de la graine du chanvre (*Cannabis sativa*), qui en fournit 25 pour 100.
Huile de colza	Cette huile est jaune, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble à chaud dans le même liquide, d'une densité égale à 0,913. Elle se concrète à — 6° environ. L'huile de colza fournit par la saponification deux acides gras particuliers : l'un de ces acides, l'*acide brassique* $C^{45}H^{43}O^{5}$, est solide et cristallisable ; l'autre est liquide, il se solidifie sous l'influence de l'acide hypo-azotique (M. Webski). On emploie l'huile de colza pour l'éclairage.	On extrait l'huile de colza des semences du *Brassica campestris oleifera* ; cette plante en donne 39 pour 100 environ.
Huile de croton.	L'huile de croton est d'un jaune pâle, d'une saveur âcre, d'une odeur désagréable ; elle se dissout dans l'alcool et l'éther. On s'en sert en médecine comme purgatif. Les propriétés cathartiques de l'huile de croton sont dues à un acide particulier, l'*acide crotonique*.	L'huile de croton provient des graines du *Croton tiglium* qui en renferment la moitié de leur poids.
Huile de dauphin	On en connaît deux variétés : α. Cette huile est d'un jaune clair ; son odeur est désagréable ; sa densité égale à 0,936. Elle donne par la saponification un mélange d'acides margarique, oléique et valérianique.—β. Cette huile est jaunâtre. Lorsqu'on la refroidit graduellement, elle dépose d'abord une matière solide, puis se concrète en totalité à — 20°. La matière solide qui se dépose en premier lieu fournit par la saponification un mélange qui renferme moins d'éthal que la cétine, mais plus d'acides gras. La partie liquide étant saponifiée donne de la glycérine, des acides margarique, oléique, valérianique, et deux substances solides indéterminées.	α. On l'extrait du *Delphinus phocœna*. β. On la retire du *Delphinus globiceps*.
Huile de faîne	Cette huile est jaune, inodore et peu fluide. Elle se solidifie à — 17°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,922.	L'huile de faîne se retire des faînes (fruits du *Fagus sylvatica*), qui fournissent 17 pour 100 d'huile brute.
Huile de foie de morue. .	Cette huile est jaune ou brunâtre, d'une odeur et d'une saveur désagréables. Sa densité, prise à 17°, varie entre 0,928 et 0,929. Elle contient du chlorure, du bromure, de l'iodure de potassium, de la margarine, de l'oléine, une substance brune particulière, la *gaduine*, et les principes de la bile. On l'emploie en médecine. (M. de Jongh.)	Cette huile se sépare du foie de morue en putréfaction
Huile de foie de raie. . .	L'huile de foie de raie est d'un jaune clair, d'une odeur moins désagréable que celle de l'huile de foie de morue, très peu soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther; d'une densité de 0,928. Cette huile, abandonnée à l'air, laisse déposer une matière solide blanche. Saponifiée par la potasse ou la soude, elle donne de la glycérine et un mélange d'acides margarique, oléique et valérianique. Elle contient une quantité notable d'iodure de potassium. On s'en sert en médecine. (M. Girardin et Preisser.)	Cette huile s'extrait du foie de la raie (*Raia clavata* et *Raia batis*).

NOMS DES HUILES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Huile de fusain.	Cette huile est jaune, peu fluide, d'une odeur faible, d'une saveur désagréable. L'huile de fusain se solidifie à — 15°. Elle est peu soluble dans l'alcool ; sa solution alcoolique rougit le tournesol. Traitée par les alcalis, l'huile de fusain se saponifie en donnant un mélange d'acides margarique, oléique, benzoïque et acétique. (M. Schweizer.)	L'huile de fusain provient de l'*Evonymus Europæus*.
Huile de laurier.	L'huile de laurier est verdâtre, épaisse, d'une odeur désagréable. On l'emploie en médecine.	On la retire des baies fraîches de laurier (fruits du *Laurus nobilis*).
Huile de madi	Cette huile est jaune, d'une odeur particulière, à peu près insipide, soluble dans 30 parties d'alcool froid. Sa densité, déterminée à 15°, est égale à 0,928. L'huile de madi se concrète par le froid. Elle est siccative et donne par la saponification deux acides gras dont l'un est solide et fond à 60°. On se sert de l'huile de madi pour l'éclairage. (M. Riegel.)	L'huile de madi provient des graines du *Madia sativa* qui en donnent 30 à 40 pour 100.
Huile de moutarde	On en connaît deux variétés : α. Cette huile est jaunâtre, inodore, d'une densité égale à 0,914. Elle ne se concrète pas par le refroidissement. Saponifiée par les alcalis, elle donne deux acides gras, dont l'un, l'*acide érucique*, a pour formule $C^{44}H^{42}O^{4}$.—β. L'huile de moutarde noire est jaune, d'une densité égale à 0,917. Elle se solidifie au-dessous de 0°. Elle fournit par la saponification un mélange d'acides stéarique et érucique avec un acide huileux particulier. (M. Darby.)	α. On l'extrait de la graine de moutarde blanche (*Sinapis alba*), qui en donne 36 pour 100.—β. On la retire de la graine de moutarde noire qui en fournit environ 18 pour 100.
Huile de navette	Cette huile est jaunâtre et d'une odeur particulière ; sa densité est 0,912 à 15°. Elle se concrète à quelques degrés au-dessous de 0°. On s'en sert pour l'éclairage, pour le foulage des laines et la préparation des cuirs.	L'huile de navette s'extrait des semences du *Brassica Napus* qui en donnent 33 pour 100 environ. Le *Brassica Rapa* la fournit en moindre quantité.
Huile de noisette	L'huile de noisette est incolore, sans odeur et d'une saveur agréable. Elle se fige à — 10°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,924.	L'huile de noisette provient des semences du *Corylus avellana* qui en fournit environ 60 pour 100.
Huile de noix.	L'huile de noix, nouvellement obtenue, présente une teinte verdâtre ; mais elle ne tarde pas à se décolorer. Elle est inodore, d'une saveur agréable, d'une densité de 0,928 à 12°. Cette huile se solidifie à —27°,5. Elle est siccative et est employée dans la peinture fine.	On l'extrait des fruits du noyer (*Juglans regia*), qui peuvent en donner jusqu'à 50 pour 100.

Huile d'œillette	Cette huile est d'un jaune pâle, peu soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther. Elle se concrète à — 18°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,924. L'huile d'œillette ne présente aucune propriété narcotique. On s'en sert dans la cuisine et dans la préparation des couleurs fines.	L'huile d'œillette se retire du pavot (*Papaver somniferum*).
Huile de pin	L'huile de pin est jaune et limpide; son odeur est analogue à celle de l'essence de térébenthine. Elle se solidifie à — 30°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,93. L'huile de pin, étant siccative, peut servir dans la préparation des couleurs et des vernis.	Cette huile est fournie par le *Pinus abies* et par le *Pinus picea*.
Suif de piney.	Ce suif est blanc, d'une odeur agréable, d'une densité égale à 0,926. Il entre en fusion à 35° environ. L'alcool en sépare une oléine particulière dont l'odeur est fort agréable. (M. Babington.)	Le suif de piney provient des fruits du *Vateria indica*.
Huile de prune	L'huile de prune est jaune, d'une saveur agréable qui rappelle celle des amandes douces. Elle rancit à l'air et se concrète à — 9°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,912. Dans le Wurtemberg, cette huile sert à l'éclairage.	Cette huile se retire des amandes de prunes (*Prunus domestica*), qui en donnent 33 pour 100 environ.
Huile de raisin	Cette huile est jaune, inodore, d'une saveur fade. Elle se fige à — 16°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,920.	L'huile de raisin s'extrait des pepins de raisin, qui en fournissent de 10 à 11 pour 100.
Huile de sésame.	L'huile de sésame est de couleur jaune. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,923. Cette huile sert comme aliment en Orient. On en fait du savon.	L'huile de sésame provient des graines du *Sesamum orientale*.
Huile de soleil	Cette huile est jaune, d'une saveur fade, d'une odeur agréable, d'une densité égale à 0,926. On s'en sert comme aliment et pour l'éclairage. L'huile de soleil est siccative.	L'huile de soleil se retire des graines d'*Helianthus annuus*, qui en donnent 15 pour 100 environ.
Huile de tabac	L'huile de tabac est verdâtre, inodore, d'une saveur fade. Elle reste encore liquide à — 15°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,923. Cette huile est siccative.	On l'extrait des graines du *Nicotiana Tabacum*, qui en donnent 31 à 32 pour 100.

MATIÈRES GRASSES EXTRAITES DE L'ORGANISATION ANIMALE

GRAISSE HUMAINE.

La graisse humaine ne donne, par la saponification, que de l'acide oléique et de l'acide margarique : on la considère donc comme un mélange d'oléine et de margarine.

L'oléine qu'on trouve dans la graisse humaine appartient à la série des oléines non siccatives, car l'acide hypo-azotique la transforme en élaïdine.

SUIF.

On désigne sous le nom de *suif* les différentes graisses des herbivores. Les masses de graisses extraites par les bouchers portent le nom de *suif en branche ;* elles contiennent du suif proprement dit, et, de plus, des membranes animales qu'on enlève en faisant fondre le suif.

Deux procédés différents sont suivis pour la fonte du suif. Le premier, qui est le *procédé des cretons*, consiste à faire chauffer simplement le suif en branche ; dans ce cas, les membranes animales se crispent et laissent suinter les corps gras. Les résidus égouttés se nomment *pains de cretons.*

Le second procédé pour la fonte du suif porte le nom de *procédé à l'acide* (d'Arcet). Le suif en branche est traité par de l'acide sulfurique qui dissout ou désagrége les membranes. Le suif qu'on obtient ainsi est de belle qualité, mais il présente en été un inconvénient assez grave : l'acide sulfurique paraît avoir déterminé la séparation de l'oléine du suif ; car le suif préparé à l'acide est grenu et laisse facilement suinter l'oléine.

On doit considérer le suif comme un mélange de différents corps gras qui sont : la stéarine, la margarine, l'oléine, et de plus, une substance neutre, très abondante dans le suif de bouc, qu'on a nommée *hircine* (M. Chevreul).

Le suif donne, par la saponification, les acides oléique, stéarique, margarique et hircique. La proportion de ce dernier acide est extrêmement faible. Comme les acides solides sont prédominants dans les produits de la saponification du suif, ce dernier corps gras est presque toujours employé dans la fabrication des bougies stéariques.

Le suif forme des savons de bonne qualité, mais qui ont l'inconvénient de présenter toujours une odeur désagréable.

BEURRE.

La composition du beurre paraît être très complexe. M. Chevreul a

démontré que ce corps contient cinq substances neutres, qui sont l'*oléine*, la *margarine*, la *butyrine*, la *caprine* et la *caproïne*.

Ces corps gras, traités par les alcalis, se saponifient et se transforment en acides oléique, margarique, butyrique, caprique et caproïque.

Les acides caprique, caproïque et butyrique sont volatils et peuvent être séparés des acides oléique et margarique par la distillation. En profitant des différences de solubilité des sels de baryte formés par les acides volatils du beurre, on est parvenu à séparer ces différents acides les uns des autres. (M. Chevreul.)

Le beurre lavé à l'eau chaude, refroidi et comprimé, donne, par des cristallisations successives dans un mélange d'alcool et d'éther, une matière fusible à 48°, qui présente les caractères de la margarine (Broméis). Le corps gras liquide retiré du beurre par la compression est presque entièrement formé d'une substance différente de l'oléine et que la saponification transforme en glycérine et en un nouvel acide, l'*acide oléobutyrique*, ayant pour formule $C^{34}H^{30}O^{4},HO$.

L'acide oléobutyrique présente quelque analogie avec l'acide oléique, mais il s'en distingue en ce que les produits de sa distillation ne contiennent pas d'acide sébacique.

La proportion relative des principes immédiats du beurre varie sans doute dans quelques circonstances; toutefois on assigne au beurre la composition suivante :

Margarine	68
Butyroléine.	30
Butyrine, caprine et caproïne	2
	100

(M. Broméis).

Le beurre est une des matières grasses les plus riches en margarine, mais il ne paraît pas contenir de stéarine. Les beurres rances servent quelquefois à la fabrication des bougies.

Le savon de beurre, distillé avec un excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique faible, fournit jusqu'à cinq acides volatils, qui sont les acides butyrique, caproïque, caprique, caprylique et vaccinique. Ce dernier acide paraît remplacer, dans quelques circonstances, les acides butyrique et caproïque. (M. Lerch.)

ACIDE CAPROÏQUE ANHYDRE. $C^{12}H^{11}O^{3}$.

C^{12}	900,00	. . . . .	67,28
H^{11}	137,50	. . . . .	10,28
O^{3}.	300,00	. . . . .	22,44
	1337,50		100,00

Cet acide est huileux, d'une odeur désagréable, plus léger que l'eau,

et neutre aux réactifs colorés. Il s'hydrate rapidement au contact de l'air humide. On l'obtient en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur le caproate de baryte desséché. (M. Chiozza.)

ACIDE CAPROÏQUE HYDRATÉ. $C^{12}H^{11}O^{3},HO$.

C^{12}	900,00		62,06
H^{11}	137,50		9,48
O^{3}	300,00		20,68
HO	112,50		7,78
	1450,00		100,00

Cet acide a été découvert en 1818, par M. Chevreul, parmi les produits de la saponification du beurre.

Propriétés.

L'acide caproïque hydraté est fluide, très inflammable, d'une densité qui, à 26°, est égale à 0,922. Son odeur rappelle à la fois celle de l'acide acétique faible et celle de la sueur. Il a une saveur acide piquante et un arrière-goût douceâtre très prononcé. Les parties de la langue sur lesquelles on l'applique blanchissent. L'eau à 70° dissout la soixante-seizième partie de son poids d'acide caproïque. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il bout vers 200° et distille sans subir d'altération. Les acides sulfurique et azotique ne le décomposent pas à froid.

Préparation.

Le beurre, renfermant diverses substances grasses qui donnent seulement des acides fixes par la saponification et plusieurs matières caséeuses, doit être, lorsqu'on veut s'en servir pour préparer l'acide caproïque, purifié de la manière suivante :

Après l'avoir maintenu quelque temps en fusion à 60°, pour que les matières caséeuses qui sont plus denses tombent au fond du vase, on décante la partie liquide dans un autre vase contenant de l'eau à 40° avec laquelle on agite le beurre plusieurs fois. Lorsque la température s'est abaissée jusqu'à 19°, la margarine se solidifie, tandis que la butyrine, la caprine et la caproïne, restant encore à l'état liquide, peuvent être séparées par décantation et saponifiées par 4 parties de potasse. On décompose le savon ainsi obtenu par une dissolution aqueuse d'acide tartrique, et l'on distille le tout jusqu'à ce que l'eau qui passe dans le récipient ne soit plus acide. Le liquide distillé est neutralisé par de la baryte, et évaporé à sec au bain-marie. Il laisse un résidu formé de

butyrate, de caproate, de caprate et de caprylate de baryte : deux de ces sels (le caproate et le butyrate) sont très solubles dans l'eau, les deux autres le sont fort peu ; en traitant le mélange par 5 ou 6 parties d'eau bouillante, on dissout le caproate et le butyrate de baryte. La dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, dépose des aiguilles de caproate de baryte. Ce sel, exprimé dans des doubles de papier, est soumis à des cristallisations réitérées, afin de le débarrasser complétement du butyrate. On le place ensuite dans un vase avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. Il se produit du sulfate de baryte, et l'acide caproïque, mis en liberté, se rend à la surface du mélange sous la forme d'une huile. On dessèche cet acide sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie par la distillation. (M. Chevreul.)

Les acides volatils provenant de la saponification du beurre de coco, ceux qui se produisent dans l'oxydation ou la distillation de l'acide oléique, contiennent de l'acide caproïque, et peuvent servir également à la préparation de cet acide.

CAPROATES.

L'acide caproïque est monobasique ; les caproates ont pour formule générale $MO,C^{12}H^{11}O^3$.

Tous les caproates traités par l'acide sulfurique étendu donnent de l'acide caproïque, facilement reconnaissable à son odeur.

Nous examinerons seulement les caproates les plus connus.

Caproate de potasse. $KO,C^{12}H^{11}O^3$ (à 100°). — Ce sel est gélatineux et soluble dans l'eau. Il se décompose, sous l'influence d'un courant électrique, en divers produits, parmi lesquels se trouve l'amyle $C^{10}H^{11}$ (MM. Brazier et Gossleth).

On obtient le caproate de potasse en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution d'acide caproïque, qui a été neutralisée par du carbonate de potasse.

Caproate de soude. $NaO,C^{12}H^{11}O^3$ (à 100°). — Ce sel est blanc. On le prépare comme le précédent.

Caproate de baryte. $BaO,C^{12}H^{11}O^3$. — Le caproate de baryte cristallise sous deux formes différentes. On l'obtient en aiguilles brillantes et anhydres quand on évapore sa dissolution à 30° ; tandis qu'il se dépose en lamelles hexagonales lorsqu'on abandonne cette dissolution à l'évaporation spontanée. Les derniers cristaux deviennent rapidement opaques au contact de l'air.

Le perchlorure de phosphore, en agissant sur le caproate de baryte, donne naissance à de l'acide caproïque anhydre (M. Chiozza).

Les *caproates de strontiane* et *de chaux* sont cristallisables, fusibles et solubles dans l'eau.

Caproate d'argent. $AgO,C^{12}H^{11}O^3$. — Ce sel est blanc et peu soluble dans l'eau.

ÉTHER CAPROÏQUE. $C^{16}H^{16}O^4 = C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^3$.

C^{16}	1200,00	66,66
H^{16}	200,00	11,11
O^4	400,00	22,23
	1800,00	100,00

L'éther caproïque est huileux, limpide, d'une odeur d'ananas, d'une densité égale à 0,882. Il bout à 120° ; la densité de sa vapeur est 4,965. On le prépare en soumettant à la distillation un mélange formé d'alcool, de caproate de baryte et d'acide sulfurique. (M. Lerch.)

CAPROATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{14}H^{14}O^4 = C^2H^3O,C^{12}H^{11}O^3$.

C^{14}	1050,00	64,61
H^{14}	175,00	10,76
O^4	400,00	24,63
	1625,00	100,00

Le caproate de méthylène, ou éther caproïque de l'esprit de bois, est oléagineux, d'une odeur particulière, qui rappelle celle de l'acide caproïque. Sa densité, prise à 18°, est égale à 0,897. Il bout à 150°. On l'obtient en chauffant légèrement un mélange formé de 2 parties d'acide caproïque, dissoutes dans 2 parties d'esprit de bois et de 1 partie d'acide sulfurique concentré. (M. Fehling.)

CAPROATE D'AMYLÈNE. $C^{22}H^{22}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^{12}H^{11}O^3$.

C^{22}	1650,00	70,96
H^{22}	275,00	11,82
O^4	400,00	17,22
	2325,00	100,00

Cet éther est liquide, soluble dans l'alcool, dans l'éther, et insoluble dans l'eau. Il bout à 211°.

Pour l'obtenir, il suffit de distiller 3 parties de sulfamylate de potasse avec 1 partie de cyanure de potassium, de recueillir seulement les produits qui passent à la distillation entre 130° et 150°, et de les neutraliser

par le carbonate de potasse. Le caproate d'amylène se sépare alors à l'état huileux. Après l'avoir desséché sur du chlorure de calcium, on le rectifie jusqu'à ce que son point d'ébullition soit devenu constant.

(MM. Brazier et Gossleth.)

ACIDE CAPRIQUE. $C^{20}H^{19}O^3,HO$.

C^{20}	1500,00		69,76
H^{19}	237,50		11,04
O^3	300,00		13,95
HO	112,50		5,25
	2150,00		100,00

L'acide caprique, découvert par M. Chevreul dans les produits de la saponification du beurre, se rencontre aussi parmi les acides qui proviennent de l'oxydation de l'acide oléique par l'acide azotique (Redtenbacher). L'eau, distillée sur du fromage de Limbourg, contient une petite quantité d'acide caprique mêlé d'acides caproïque, caprylique et valérianique. L'essence de rue, traitée par l'acide azotique, se transforme en acide caprique (M. Gerhardt).

Cet acide diffère de l'acide caproïque en ce qu'il est solide jusqu'à 118°. Il cristallise en aiguilles incolores, d'une légère odeur de bouc, d'une saveur acide et brûlante. Il est presque insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'alcool. Son point d'ébullition est plus élevé que celui des autres acides volatils du beurre. On ne peut distiller l'acide caprique sans qu'il subisse une décomposition partielle.

Lorsque, dans la préparation de l'acide caproïque, le caproate et le butyrate de baryte ont été enlevés par dissolution, il reste du caprylate et du caprate de la même base, dont il est facile d'opérer la séparation. On reprend ces deux sels par l'eau bouillante ; la liqueur filtrée dépose en se refroidissant des lamelles brillantes de caprate de baryte. Les eaux mères de ces cristaux retiennent le caprylate. En décomposant alors le caprate de baryte par l'acide sulfurique, on obtient l'acide caprique (M. Lerch).

CAPRATES.

Les caprates ont pour formule générale : $MO,C^{20}H^{19}O^3$.

Les sels à base d'alcali, formés par l'acide caprique, paraissent fort solubles dans l'eau. Les autres caprates sont insolubles ou peu solubles.

Parmi les divers caprates, le sel de baryte seul présente de l'intérêt. Il cristallise en aiguilles prismatiques, qui sont assez solubles dans l'eau et l'alcool bouillants, et peu solubles à froid dans les mêmes dissolvants : le caprate de baryte exige 200 parties d'eau froide pour se dissoudre.

Cette dissolution se décompose spontanément à la longue, laisse déposer du carbonate de baryte coloré en jaune par une matière organique et répand une odeur de fromage de Roquefort qui se dissipe par l'ébullition du liquide.

Le caprate de strontiane est aussi peu soluble que le sel de baryte.

ÉTHER CAPRIQUE. $C^{24}H^{24}O^4 = C^4H^5O,C^{20}H^{19}O^3$.

C^{24}	1800,00	72,00
H^{24}	300,00	12,00
O^4	400,00	16,00
	2500,00	100,00

L'éther caprique est liquide, huileux, d'une densité égale à 0,862, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

L'ammoniaque le transforme en *capramide* $C^{20}H^{21}AzO^2$.

Pour obtenir l'éther caprique, on fait passer jusqu'à saturation un courant de gaz acide chlorhydrique à travers une dissolution d'acide caprique dans l'alcool absolu, puis on ajoute de l'eau dans la liqueur. L'éther caprique se sépare alors sous la forme de gouttelettes huileuses.

ACIDE CAPRYLIQUE ANHYDRE. $C^{16}H^{15}O^3$.

C^{16}	1200,00	71,11
H^{15}	187,50	11,11
O^3	300,00	17,78
	1687,50	100,00

Cet acide est oléagineux, limpide, d'une odeur désagréable. Il se solidifie lorsqu'on le place dans un mélange de glace et de sel, et ne reprend sa fluidité qu'à quelques degrés au-dessous de 0°.

L'acide caprylique anhydre se décompose en partie par la distillation. Il est combustible et brûle avec une flamme éclairante. L'eau bouillante ne paraît pas l'altérer, et cependant il s'hydrate au contact de l'air humide. L'aniline le convertit en une substance cristallisable encore peu connue (M. Chiozza.)

Pour obtenir l'acide caprylique anhydre, il faut faire réagir de l'oxychlorure de phosphore sur du caprylate de baryte bien sec, traiter la masse pâteuse qui s'est formée par de l'éther pur, agiter l'extrait éthéré avec une dissolution de potasse, le dessécher sur du chlorure de calcium et l'évaporer ensuite au bain-marie ; il laisse l'acide caprylique anhydre pour résidu. (M. Chiozza.)

ACIDE CAPRYLIQUE HYDRATÉ. $C^{16}H^{15}O^{3},HO$.

C^{16}	1200,00	66,66
H^{15}	187,50	10,41
O^{3}	300,00	16,66
HO	112,50	6,27
	1800,00	100,00

L'acide caprylique hydraté est solide au-dessous de 12°; il entre en fusion vers 14° ou 15° et bout à 236° en subissant une légère altération. Son odeur rappelle celle de l'acide sébacique : il exige 400 parties d'eau bouillante pour se dissoudre; il est très soluble dans l'alcool et l'éther. On le prépare en décomposant le caprylate de baryte par l'acide sulfurique étendu.

L'acide caprylique hydraté se rencontre parmi les acides provenant de la saponification de l'huile de coco, et parmi ceux qui résultent de la distillation ou de l'oxydation de l'acide oléique.

CAPRYLATES.

Les caprylates ont pour formule générale : $MO,C^{16}H^{15}O^{3}$.

L'eau dissout en grande quantité les caprylates à base d'alcali ; les autres sels formés par l'acide caprylique sont insolubles ou peu solubles.

Les caprylates, traités par les acides minéraux, donnent de l'acide caprylique hydraté.

Les *caprylates de potasse* et *de soude* n'ont pas encore été obtenus à l'état cristallin.

Caprylate de baryte. $BaO,C^{16}H^{15}O^{3}$. — Ce sel se présente sous la forme de paillettes ou de grains incolores disposés en mamelons. Il est insoluble dans l'alcool, dans l'éther, et soluble dans 2 parties d'eau bouillante. On l'extrait des eaux mères qui, dans la préparation de l'acide caprique, ont donné le caprate de baryte. Dans ce but, on réduit par évaporation ces eaux mères au quart de leur volume primitif, ce qui détermine la formation d'un nouveau dépôt de caprate. On décante la liqueur claire et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Le caprylate de baryte cristallise lentement. On purifie ce sel par de nouvelles cristallisations.

Les *caprylates de plomb* et *d'argent* sont des précipités blancs peu solubles dans l'eau.

CAPRYLONE. $C^{30}H^{30}O^{2}$.

C^{30}	2250,00	79,64
H^{30}	375,00	13,27
O^{2}	200,00	7,09
	2825,00	100,00

Cette substance est fusible à 40°, volatile sans décomposition à 178°, moins dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool et l'esprit de bois bouillants. On l'obtient en distillant le caprylate de chaux avec un excès de base.

(M. Gluckelberger.)

ÉTHERS CAPRYLIQUES.

L'*éther caprylique* $C^{4}H^{5}O,C^{16}H^{15}O^{3}$ et le *caprylate de méthylène* $C^{2}H^{3}O$, $C^{16}H^{16}O^{3}$ peuvent être préparés en chauffant un mélange d'acide sulfurique et d'acide caprylique avec l'alcool ou l'esprit de bois.

Ces deux éthers sont liquides et d'une odeur aromatique agréable.

ACIDE VACCINIQUE. $C^{20}H^{19}O^{5},HO$.

C^{20}	1500,00	63,82
H^{19}	237,50	10,10
O^{5}	500,00	21,27
HO	112,50	4,81
	2350,00	100,00

Cet acide est peu connu. On le rencontre parfois dans les produits de la saponification du beurre. Le vaccinate de baryte cristallise en prismes hydratés, d'une odeur de beurre rance : sa dissolution, évaporée lentement au contact de l'air, se détruit et laisse déposer un mélange de caproate et de butyrate de baryte. Cette altération, qui constitue la propriété la plus caractéristique de l'acide vaccinique, provient de son oxydation à l'air, comme l'indique la formule suivante :

$$\underbrace{C^{20}H^{20}O^{6}}_{\text{Acide vaccinique.}} + O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{4}}_{\text{Acide caproïque.}} + \underbrace{C^{8}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide butyrique.}}$$

ACIDE BUTYRIQUE ANHYDRE. $C^8H^7O^3$.

C^8	600,00	60,75
H^7	87,50	8,86
O^3	300,00	30,39
	987,50	100,00

L'acide butyrique anhydre est liquide, incolore, très mobile, d'une odeur qui se rapproche de celle de l'ananas. Sa densité, prise à 12°,5, est égale à 0,978. Il entre en ébullition à 190° ; la densité de sa vapeur est égale à 5,38. Il s'hydrate au contact de l'air humide et acquiert alors l'odeur nauséabonde de l'acide butyrique ordinaire. L'aniline le convertit en *butyranilide* $C^{20}H^{13}AzO^2$.

On obtient l'acide butyrique anhydre en distillant un mélange formé de 5 parties de chlorure de benzoïle et de 8 parties de butyrate de soude desséché. L'acide butyrique anhydre ainsi obtenu est rectifié sur du butyrate de soude, et soumis ensuite à une dernière distillation.

L'action de l'oxychlorure de phosphore sur le butyrate de soude donne également de l'acide butyrique anhydre : on fait tomber goutte à goutte 2 parties d'oxychlorure de phosphore sur 4 parties de butyrate de soude desséché, placé dans une cornue munie d'un récipient convenablement disposé pour être refroidi. Il se manifeste une réaction très vive, qui s'affaiblit peu à peu. Lorsqu'elle paraît terminée, on chauffe la cornue et l'acide butyrique anhydre distille. Cet acide doit être rectifié sur du butyrate de soude et distillé une seconde fois. Les parties qui bouillent à 190° peuvent être considérées comme pures.

(M. Gerhardt.)

ACIDE BUTYRIQUE HYDRATÉ. $C^8H^7O^3,HO$.

C^8	600,00	54,54
H^7	87,50	7,95
O^3	300,00	27,27
HO	112,50	10,24
	1100,00	100,00

Historique.

L'acide butyrique hydraté a été découvert, en 1814, par M. Chevreul, parmi les produits de la saponification du beurre. MM. Gélis et Pelouze ont, les premiers, produit artificiellement cet acide en soumettant à

l'action prolongée des ferments, et particulièrement du caséum, un mélange de sucre de canne ou de glucose, d'eau et de carbonate de chaux (craie).

Propriétés.

L'acide butyrique est incolore, d'une transparence parfaite, d'une odeur qui rappelle à la fois celle de l'acide acétique et du beurre fort. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois. Si l'on ajoute à sa solution aqueuse du chlorure de calcium, ou de l'acide chlorhydrique, l'acide butyrique s'en sépare et monte aussitôt à la surface du liquide.

L'acide butyrique a une saveur acide et brûlante ; il attaque et désorganise la peau comme les acides les plus énergiques. Un froid de — 20° ne le congèle pas ; il entre en ébullition vers 164°. Sa densité de vapeur est 3,09 ; la formule $C^8H^7O^3,HO$ correspond à 4 volumes de vapeur d'acide butyrique. Il est à remarquer que la densité de vapeur de l'acide butyrique monohydraté, qui est 3,68 à 177°, diminue comme celle de l'acide acétique, avec l'élévation de température jusqu'à 260°, et qu'à partir de ce terme jusqu'à 330°, elle reste stationnaire. (M. Cahours.)

La densité de l'acide butyrique concentré, prise à 15°, est 0,963. Les mélanges d'eau et d'acide butyrique présentent, relativement à leur densité, des phénomènes du même ordre que ceux qui ont été observés avec l'acide acétique. La densité n'augmente pas en proportion de l'eau, et un mélange de 3 équivalents d'eau et de 1 équivalent d'acide butyrique présente sensiblement la même densité que celle de l'acide monohydraté.

L'acide butyrique concentré dissout certains corps gras neutres, tels que le suif, l'axonge et les huiles fixes (M. Barreswil).

Le chlore agit facilement sur l'acide butyrique ; il est absorbé en grande quantité par cet acide, et produit, indépendamment de l'acide chlorhydrique, plusieurs acides butyriques chlorés.

Le premier de ces acides chlorés est liquide et incolore, d'une odeur désagréable, analogue à celle de l'acide butyrique. Il a pour formule $C^8H^5Cl^2O^3,HO$. Sous la double influence d'un excès de chlore et de la radiation solaire, il donne naissance à un acide qui a pour composition $C^8HCl^4O^3,HO$, et qui cristallise en prismes à base rhomboïdale, fusibles à 140°.

L'acide sulfurique attaque à peine l'acide butyrique.

Sous l'influence prolongée de l'acide azotique concentré et bouillant, l'acide butyrique se convertit en acide succinique (M. Dessaignes).

Le perchlorure de phosphore transforme l'acide butyrique en *chlorure de butyryle* $C^8H^7O^2Cl$ (M. Gerhardt).

État naturel. — Mode de production.

L'acide butyrique existe dans la nature : les fruits du caroubier (Redtenbacher), de la saponaire, du tamarinier (de Gorup-Besanez), le suc laiteux de l'arbre de la vache (R.-F. Marchand) en renferment une certaine quantité.

Les réactions les plus différentes peuvent produire de l'acide butyrique hydraté. Cet acide se forme en effet :

Lorsqu'on chauffe le fromage, la fibrine, la gélatine avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

Quand on brûle le tabac : l'acide butyrique se retrouve dans la fumée à l'état de butyrate d'ammoniaque (M. Zeise).

Dans l'action de l'acide azotique sur l'acide oléique (M. Redtenbacher).

Par la fermentation spontanée de la fibrine (M. Würtz).

Lorsque le sucre ou le glucose sont mis en présence du caséum humide à la température de 30° environ : dans ce cas la matière sucrée, après s'être d'abord convertie en acide lactique, dégage de l'eau, de l'acide carbonique, et se transforme en acide butyrique.

Toutes les matières neutres qui fournissent de l'acide lactique peuvent être employées pour préparer l'acide butyrique : on en obtient avec le sucre incristallisable, le sucre de raisin, le sucre cristallisable, la dextrine, la lactine, l'amidon et la gomme arabique. On peut employer indistinctement comme ferments le caséum et les diverses espèces de fromages du commerce, le gluten, la fibrine (la viande), etc. Plusieurs plantes qui renferment un ferment azoté et une matière gommeuse ou sucrée, mises en contact avec de l'eau et de la craie, donnent lieu à la formation d'une quantité plus ou moins considérable d'acide butyrique. La racine de guimauve, l'oignon de lis, les semences de coing, peuvent être employés à préparer cet acide. Les blés avariés, dans lesquels il s'est établi une longue fermentation, produisent de l'acide butyrique mêlé à de l'acide valérianique (le prince L. Bonaparte). L'eau qui a été distillée sur du fromage de Limbourg contient un mélange d'acides butyrique, valérianique, caprique, caprylique et caproïque.

La fermentation spontanée du tartre brut donne aussi naissance à un mélange d'acides butyrique et acétique, ou, selon M. Nicklès, à un acide particulier dont la composition $C^{12}H^{12}O^{8}$ correspond à des équivalents égaux d'acides butyrique et acétique, et qui est identique avec l'acide métacétique.

Préparation.

L'acide butyrique, qu'on a pendant longtemps retiré des produits

de la saponification du beurre, se prépare maintenant par la méthode de MM. Gélis et Pelouze.

On dissout dans l'eau 1 kilogramme de sucre d'amidon de manière à obtenir une liqueur marquant 8° à 10° à l'aréomètre de Baumé ; on y ajoute environ 500 grammes de craie et une quantité de fromage blanc ou de gluten représentant à l'état sec à peu près les 8 à 10 centièmes du poids du sucre. Le mélange est introduit dans un flacon et abandonné à lui-même dans un lieu chaud (la température étant de 20° à 40°). La liqueur ne tarde pas à perdre sa limpidité et à devenir visqueuse ; elle acquiert une odeur de lait aigri. Il s'en dégage des gaz presque entièrement formés d'acide carbonique ; des cristaux se forment peu à peu et nagent dans le liquide, et leur volume venant à augmenter, tout le mélange se prend en masse. Dans cette première phase de l'opération, dont la durée peut varier beaucoup, mais qui est généralement terminée au bout d'un mois, le produit dont la formation est la plus abondante est l'acide lactique : la masse cristalline dont il vient d'être question est due presque uniquement à du lactate de chaux ; aussi peut-on se servir de ce procédé pour préparer de grandes quantités d'acide lactique.

Dans la seconde période de la fermentation, le mélange reprend de la fluidité ; l'acide lactique se change en acide butyrique, en laissant dégager de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Après un mois environ, tout dégagement de gaz cesse, et la dissolution ne contient plus pour ainsi dire que du butyrate de chaux. Une partie de ce sel trouble la transparence de la liqueur ou se dépose. A peine peut-on constater dans le mélange la présence d'une petite quantité d'acide acétique.

Pour extraire du butyrate de chaux l'acide butyrique monohydraté et pur, on décompose ce sel par l'acide chlorhydrique. Dans ce but, on délaie 1 kilogramme de butyrate de chaux dans 3 ou 4 kilogrammes d'eau à laquelle on ajoute 300 à 400 grammes d'acide chlorhydrique du commerce. On introduit ce mélange dans un appareil distillatoire, et on le soumet à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à ce qu'on ait obtenu environ 1 kilogramme de liquide distillé : ce liquide est un mélange d'eau, d'acides butyrique et chlorhydrique, et d'une petite quantité d'acide acétique. On le met en contact avec du chlorure de calcium qui détermine la formation de deux liquides de densité différente. Celui qui se maintient à la partie supérieure est de l'acide butyrique ; on l'enlève avec une pipette ou bien on le décante : il est ensuite soumis à la distillation dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre. Les premières parties qui passent à la distillation sont plus ou moins aqueuses ; on s'en sert pour préparer des butyrates ; on peut aussi les concentrer par une seconde distillation. Le point d'ébullition, d'abord peu élevé, monte assez rapidement vers 164°, où il se maintient stationnaire. C'est un indice que l'acide qui distille est désormais concentré. On le recueille à

part en poussant la distillation jusqu'à ce que la cornue ne contienne plus qu'une petite quantité d'acide mêlé d'un peu de matière colorante, de chlorure de calcium et de butyrate de chaux. L'acide, maintenu pendant quelques instants en ébullition, est ainsi débarrassé de quelques traces d'acide chlorhydrique ; on le distille alors de nouveau et on l'obtient parfaitement pur.

BUTYRATES.

L'acide butyrique étant monobasique, les butyrates neutres ont pour formule générale : $MO,C^8H^7O^3$.

Les butyrates bien desséchés sont inodores ; à l'état humide, ils répandent une odeur de beurre très prononcée. Lorsqu'on les met à la surface de l'eau, ils manifestent un mouvement giratoire.

La plupart des butyrates, soumis à la distillation, donnent de la *butyrone*.

Butyrate de potasse. $KO,C^8H^7O^3$ (desséché). — Ce sel est cristallin, déliquescent et soluble dans l'eau. Quand on le distille avec son poids d'acide arsénieux, il fournit une huile noirâtre qui contient de l'arsenic et dont l'odeur rappelle celle du cacodyle (M. Wœhler).

Butyrate de soude. $NaO,C^8H^7O^3$ (desséché). — Le butyrate de soude présente une grande analogie avec le sel précédent.

Butyrate de baryte. $BaO,C^8H^7O^3,2HO$ et $4HO$. — Le butyrate de baryte cristallise avec des quantités d'eau variables : une dissolution aqueuse de ce sel, saturée à froid, le dépose sous la forme de prismes aplatis, qui sont fusibles à 100° et contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation.

Le même sel s'obtient avec deux équivalents d'eau par le refroidissement d'une dissolution aqueuse saturée à l'ébullition. (M. Chancel.)

Butyrate de strontiane. $StO,C^8H^7O^3$ (desséché). — Ce sel est cristallisable, fusible et soluble dans 3 parties d'eau froide.

Butyrate de chaux. $CaO,C^8H^7O^3$ (à 140°). — Le butyrate de chaux présente l'aspect d'aiguilles incolores, qui sont fusibles et perdent leur eau de cristallisation à 140°.

Ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau à froid qu'à une température élevée ; il se précipite presque en totalité lorsqu'on soumet à l'ébullition sa dissolution aqueuse.

Butyrate de magnésie. $MgO,C^8H^7O^3,5HO$. — Le butyrate de magnésie

cristallise en lamelles brillantes, qui sont très solubles dans l'eau et deviennent anhydres par la dessiccation.

Butyrate de peroxyde de fer. — Ce sel se produit quand on abandonne à lui-même, dans un flacon mal bouché, un mélange de gomme arabique, de fer, de sulfate de chaux et d'eau. Il est mélangé d'acétate et d'oxyde de fer. (M. Chevreul.)

Butyrate de zinc. $ZnO,C^8H^7O^3$ (desséché). — Le butyrate de zinc cristallise en paillettes incolores, d'un éclat nacré. Ce sel, soumis à l'action d'une chaleur graduellement croissante, fond à 100°, dégage ensuite des vapeurs acides, et finit par se sublimer en partie à l'état anhydre.

Le sel anhydre est blanc, gras au toucher, soluble à froid dans l'eau, et fusible à 140°.

La dissolution aqueuse de butyrate de zinc anhydre, portée à l'ébullition, perd de l'acide butyrique, et laisse déposer un sous-sel insoluble (M. Larocque).

Butyrate de plomb. $PbO,C^8H^7O^3$ (desséché). — L'aspect sous lequel se présente le butyrate de plomb varie avec la méthode qu'on a employée pour préparer ce sel.

Lorsqu'on traite de l'oxyde de plomb hydraté par une dissolution aqueuse d'acide butyrique, et qu'après avoir placé la liqueur filtrée au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré, on recouvre le tout d'une cloche, le butyrate de plomb se dépose au bout de quelque temps en fines paillettes d'un éclat soyeux.

Le même sel se précipite à l'état huileux quand on verse de l'acide butyrique dans une dissolution d'acétate de plomb.

Butyrate de plomb basique. $(PbO)^3,C^8H^7O^3$ (desséché). — Ce sous-sel est le précipité blanc que produisent les butyrates à base d'alcali dans le sous-acétate de plomb.

Butyrate de cuivre. $CuO,C^8H^7O^3,2HO$. — Le butyrate de cuivre est d'un vert foncé, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool d'où il cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale. Ce sel, chauffé à 150°, se décompose en acide butyrique très pur et monohydraté qui distille accompagné d'une certaine quantité de gaz, et en un résidu de cuivre métallique mêlé de charbon. 100 parties de butyrate de cuivre anhydre ($CuO,C^8H^7O^3$) donnent 60 parties d'acide butyrique monohydraté. (M. Chancel.)

Butyrate de protoxyde de mercure. — Le butyrate de protoxyde de mercure est cristallin. On le prépare en mélangeant deux dissolutions, l'une de butyrate de potasse, l'autre d'azotate de protoxyde de mercure.

Butyrate d'argent. $AgO,C^8H^7O^3$. — Ce sel forme des lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau. On l'obtient en précipitant l'azotate d'argent par le butyrate de potasse.

ÉTHER BUTYRIQUE. $C^{12}H^{12}O^4 = C^4H^5O,C^8H^7O^3$.

C^{12}	900,00	62,06
H^{12}	150,00	10,34
O^4	400,00	27,60
	1450,00	100,00

Parmi les propriétés les plus remarquables de l'acide butyrique, on peut surtout citer la facilité et la rapidité avec lesquelles cet acide produit de l'éther par son contact avec l'alcool et l'acide sulfurique. Lorsqu'on mêle, par exemple, 100 grammes d'acide butyrique avec 100 grammes d'alcool et 50 grammes d'acide sulfurique concentré, le mélange s'échauffe et se sépare immédiatement en deux liquides d'inégale densité. Le plus léger est composé presque uniquement d'éther butyrique dont le poids est à peu près égal à celui de l'acide butyrique employé.

La présence d'une proportion d'eau, même considérable, n'apporte aucun obstacle à l'éthérification de l'acide butyrique, et l'acide sulfurique étendu de plus de son poids d'eau détermine, aussi bien que le même acide concentré, la production de l'éther butyrique dans un mélange d'alcool et d'acide butyrique.

L'intervention de l'acide sulfurique n'est pas indispensable à la formation de l'éther butyrique. Ce composé prend directement naissance par l'action de l'acide butyrique sur l'alcool, sous la seule influence de la chaleur.

Pour purifier l'éther butyrique, il suffit de le laver avec de l'eau et de le distiller sur du chlorure de calcium.

L'éther butyrique est liquide, incolore, mobile, très inflammable, peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'esprit de bois. Il bout vers 110°. Son odeur se rapproche de celle de l'ananas. Sa densité de vapeur est 4,04. La formule $C^4H^5O,C^8H^7O^3$ représente 4 volumes de vapeur d'éther butyrique.

BUTYRATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3O,C^8H^7O^3$.

C^{10}	750,00	58,82
H^{10}	125,00	9,80
O^4	400,00	31,38
	1275,00	100,00

Cet éther est liquide, incolore, inflammable, d'une odeur éthérée particulière ; il bout à 102°. Sa densité de vapeur est 3,52. La formule $C^2H^3O,C^8H^7O^3$ représente 4 volumes de vapeur de butyrate de méthylène.

L'éther butyrique de l'esprit de bois se prépare avec la même facilité que celui de l'alcool.

BUTYRINE.

La facilité avec laquelle l'acide butyrique éthérifie l'alcool et l'esprit de bois, sous l'influence de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, permettait de croire que cet acide produirait des phénomènes analogues avec la glycérine. En effet, lorsqu'après avoir fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans un mélange de glycérine et d'acide butyrique, on mêle le liquide qui en résulte avec de l'eau, celle-ci en sépare une matière grasse, à peine soluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool, que les alcalis hydratés transforment lentement en acide butyrique et en glycérine. Cette matière paraît identique avec celle que M. Chevreul a découverte dans le beurre et à laquelle il a donné le nom de *butyrine*. Toutefois elle retient avec opiniâtreté une petite quantité de l'acide chlorhydrique ou sulfurique qui a servi à sa préparation (Gélis et Pelouze).

L'acide butyrique forme ainsi avec la glycérine les 7 ou 8 dixièmes de son poids de matière grasse.

BUTYRAMIDE. $C^8H^9AzO^2$.

C^8	600,00	55,17
H^9	112,50	10,34
Az	175,00	16,09
O^2	200,00	18,40
	1087,50	100,00

L'éther butyrique mêlé à l'ammoniaque liquide s'y dissout peu à peu par l'agitation : le mélange, réduit par l'évaporation au tiers de son volume

primitif, donne par le refroidissement de larges lames incolores et transparentes de butyramide $C^8H^9AzO^2$. Cette substance ne diffère du butyrate d'ammoniaque $AzH^3,HO,C^8H^7O^3$, que par les éléments de 2 équivalents d'eau. Elle se comporte comme une amide. Les alcalis et les acides hydratés la transforment facilement en acide butyrique et en ammoniaque.

(M. Chancel.)

BUTYRONITRILE. C^8H^7Az.

C^8	600,00	69,56
H^7	87,50	10,14
Az	175,00	20,30
	862,50	100,00

Cette substance, qu'on appelle aussi *cyanhydrate de métacétène*, est un liquide huileux, d'une odeur agréable, aromatique, rappelant un peu celle de l'essence d'amandes amères. Sa densité est 0,795. Il bout à 110°,5.

On l'obtient : 1° en distillant de la butyramide ou du butyrate d'ammoniaque avec de l'acide phosphorique anhydre ; 2° en faisant passer du butyrate d'ammoniaque sur de la chaux ou de la baryte à une température rouge ; 3° en traitant la butyramide par le perchlorure de phosphore.

BUTYRONE. $C^{14}H^{14}O^2$.

C^{14}	1050,00	73,68
H^{14}	175,00	12,28
O^2	200,00	14,04
	1425,00	100,00

Le butyrate de chaux se décompose par la chaleur en acide carbonique qui reste uni à la chaux, et en *butyrone* $C^{14}H^{14}O^2$. Cette substance est liquide, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'une odeur pénétrante, d'une densité de 0,83. Elle entre en ébullition vers 144°. Sa densité de vapeur est 3,99. La formule $C^{14}H^{14}O^2$ correspond à 4 volumes de vapeur de butyrone. La butyrone est à l'acide butyrique ce qu'est l'acétone à l'acide acétique.

BUTYRAL, OU BUTYRALDÉHYDE. $C^8H^8O^2$.

C^8	600,00	66,66
H^8	100,00	11,11
O^2	200,00	22,23
	900,00	100,00

Le *butyral*, ou *aldéhyde butyrique*, est un liquide volatil, d'une odeur vive et pénétrante, particulièrement caractérisé par la propriété de se transformer en acide butyrique sous l'influence de l'air et des corps oxydants, tels que l'acide chromique et l'oxyde d'argent. Il a pour composition $C^8H^8O^2$. En se combinant avec 2 équivalents d'oxygène, le butyral produit 1 équivalent d'acide butyrique monohydraté, comme l'indique l'équation :

$$C^8H^8O^2 + 2O = C^8H^7O^3,HO.$$

L'acide sulfurique se comporte comme un corps oxydant relativement au butyral, et le convertit en acide butyrique :

$$C^8H^8O^2 + 2SO^3 = C^8H^7O^3,HO + 2SO^2.$$

Le butyral se produit dans la distillation sèche des butyrates. On le trouve ordinairement mélangé avec la butyrone : ces deux corps ayant des points d'ébullition très différents, 95° et 114°, peuvent être séparés facilement.

Le butyral donne, avec le perchlorure de phosphore, une substance particulière nommée *butyrène chloré*, et qui a pour formule : C^8H^7Cl = 4 volumes. (M. Chancel.)

Action du chlore sur le butyral.

Le chlore enlève successivement au butyral 1, 2, 4 équivalents d'hydrogène, et donne :

1° Le *butyral monochloré* $C^8H^7ClO^2$, composé liquide, incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur pénétrante, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 141° et distille sans altération. On le prépare en faisant passer pendant deux heures environ, à la lumière diffuse, un courant de chlore sec dans le butyral.

2° Le *butyral bichloré* $C^8H^6Cl^2O^2$, composé huileux, bouillant vers 200°, que l'on produit en faisant réagir pendant trois heures, sous l'influence de l'insolation directe, le chlore gazeux sur le butyral.

3° Le *butyral quadrichloré* $C^8H^4Cl^4O^2$, liquide, visqueux, très dense,

insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui se forme lorsqu'on fait passer pendant trois jours le chlore gazeux et bien desséché dans le butyral soumis à l'influence de la radiation solaire.

(M. Chancel.)

ACIDE BUTYRONITRIQUE OU NITROMÉTACÉTIQUE. $C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$.

C^6	450,00		30,25
H^4	50,00		3,36
Az	175,00		11,76
O^7	700,00		47,05
HO	112,50		7,58
	1487,50		100,00

Le butyral et la butyrone, traités par l'acide azotique, donnent un acide azoté dont les sels sont fulminants. Cet acide a été découvert par M. Chancel, qui lui a donné le nom d'*acide butyronitrique*. Les analyses de cet acide, exécutées par MM. Laurent et Chancel, ont fait donner à cet acide la formule $C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$, et le nom d'*acide nitrométacétique*.

L'acide nitrométacétique est liquide, d'un jaune foncé, d'une saveur sucrée, d'une odeur aromatique. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool en toutes proportions.

Les *nitrométacétates* sont cristallisables. Celui d'argent $AgO,C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$ présente l'aspect de tables rhomboïdales.

Le *nitrométacétate de potasse* $KO,C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$ ne perd son eau de cristallisation qu'à 140°, et détone vers 140°. Il est isomorphe avec le nitrométacétate d'ammoniaque.

COMBINAISONS DE L'ACIDE BUTYRIQUE AVEC LA GLYCÉRINE.

D'après M. Berthelot, l'acide butyrique, en s'unissant avec la glycérine, donne naissance à trois combinaisons particulières :

La monobutyrine. . . . . $C^{14}H^{14}O^8$,
La dibutyrine . . . . . $C^{22}H^{22}O^{12}$,
La tributyrine. . . . . $C^{30}H^{26}O^{12}$,

qui présentent des propriétés analogues à celles de la butyrine naturelle.

La *monobutyrine* est liquide, huileuse, d'une saveur aromatique et amère, d'une densité de 1,088 à 17°. Elle s'acidifie lentement au contact de l'air, et se dédouble, sous l'influence de la baryte, en glycérine et en

acide butyrique. On la prépare en chauffant à 200°, pendant trois heures, l'acide butyrique avec un excès de glycérine.

La *dibutyrine* est huileuse, odorante ; sa densité, prise à 17°, est égale à 1,082. Elle bout à 320°, et s'acidifie au contact de l'air. L'ammoniaque la transforme en butyramide. La baryte la dédouble en acide butyrique et en glycérine.

On obtient la dibutyrine en faisant réagir pendant quinze heures, à 275°, l'acide butyrique sur la glycérine.

La *tributyrine* est huileuse, d'une saveur piquante et amère, d'une densité égale à 1,056 à 8°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Cette substance se produit quand on chauffe, pendant quatre heures, la dibutyrine avec 10 ou 15 fois son poids d'acide butyrique.

En terminant l'histoire des acides volatils du beurre, nous ferons remarquer que leur composition présente, avec celle des autres acides gras, un rapprochement curieux. Cette composition est telle qu'on peut toujours la représenter par de l'oxygène et un carbure d'hydrogène isomérique avec le gaz oléfiant. L'oxygène qui entre dans 1 équivalent d'acide gras est presque toujours représenté par 4 équivalents. Quant au carbure d'hydrogène, celui dont l'équivalent est le plus léger a pour formule C^8H^8 ; il fait partie de l'acide butyrique ; le plus dense $C^{60}H^{60}$ se trouve dans l'acide mélissique. L'acide acétique $C^4H^4 + O^4$ et l'acide formique $C^2H^2 + O^4$, qui prennent naissance en même temps que plusieurs autres acides dans certaines réactions des acides gras, pourraient jusqu'à un certain point leur être assimilés, et ils formeraient ainsi la fin d'une série dont le terme le plus élevé serait l'acide mélissique.

Le tableau suivant, qui présente la composition des principaux acides gras, met en évidence le rapprochement dont il vient d'être question :

Acide mélissique . . .	$C^{60}H^{60} + O^4$.
Acide margarique. . .	$C^{34}H^{34} + O^4$.
Acide éthalique. . . .	$C^{32}H^{32} + O^4$.
Acide myristique . . .	$C^{28}H^{28} + O^4$.
Acide laurique	$C^{24}H^{24} + O^4$.
Acide caprique	$C^{20}H^{20} + O^4$.
Acide caprylique . . .	$C^{16}H^{16} + O^4$.
Acide œnanthylique. .	$C^{14}H^{14} + O^4$.
Acide caproïque. . . .	$C^{12}H^{12} + O^4$.
Acide valérianique . .	$C^{10}H^{10} + O^4$.
Acide butyrique. . . .	$C^8H^8 + O^4$.
Acide acétique	$C^4H^4 + O^4$.
Acide formique. . . .	$C^2H^2 + O^4$.

(M. GERHARDT.)

BLANC DE BALEINE.

La matière grasse qui se trouve dans le tissu cellulaire interposé entre les membranes du cerveau de diverses espèces de cachalots est formée d'une huile et d'un corps solide qui porte le nom de *cétine* ou de *spermaceti*. La substance huileuse présente le plus grand rapport avec les huiles végétales ; elle est formée de margarine et d'oléine ; elle contient en outre une matière neutre, nommée *phocénine*, qui se transforme par la saponification en glycérine et en *acide phocénique* $C^{10}H^{7}O^{3},HO$ (M. Chevreul).

CÉTINE. $C^{64}H^{64}O^{4}$.

C^{64}	4800,00	80,00
H^{64}	800,00	13,33
O^{4}	400,00	6,67
	6000,00	100,00

Cette substance fond à 49°, et donne par le refroidissement une masse transparente qui sert à fabriquer les bougies diaphanes.

La cétine présente toutes les propriétés générales des corps gras : elle peut cristalliser, soit par fusion, soit dans l'alcool ou l'éther, en belles lames brillantes, insolubles dans l'eau.

L'acide azotique attaque lentement la cétine et la convertit en un mélange d'acides œnanthylique, adipique et pimélique.

La cétine, soumise à l'influence des alcalis, se transforme en un acide gras, l'*acide éthalique*, et en un nouvel alcool découvert par M. Chevreul, et qu'il a nommé *éthal :*

$$C^{64}H^{64}O^{4} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{32}H^{31}O^{3}}_{\text{Éthalate de potasse.}} + \underbrace{C^{32}H^{33}O,HO}_{\text{Éthal.}}$$

L'acide éthalique paraît identique avec l'acide que nous avons étudié précédemment sous le nom d'acide palmitique, et qui a été obtenu en saponifiant l'huile de palme (Fremy).

Pour obtenir la cétine, on traite le blanc de baleine par l'alcool froid qui enlève la partie huileuse, et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool anhydre.

ÉTHAL, ALCOOL ÉTHALIQUE. $C^{32}H^{33}O,HO$.

C^{32}	2400,00	79,33
H^{33}	412,50	13,63
O	100,00	3,30
HO	112,50	3,74
	3025,00	100,00

L'éthal est solide : il entre en fusion à 40° et se volatilise à l'abri de l'air sans éprouver aucune altération. Chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre, il donne naissance à un carbure d'hydrogène, le *cétène*, qui bout à 275° et dont la formule $C^{32}H^{32}$ représente 4 volumes de vapeur.

Lorsqu'on traite l'éthal par l'acide sulfurique, on le transforme en un acide nommé *acide sulfocétique*, qui a pour formule $C^{32}H^{33}O,(SO^3)^2,HO$ (MM. Dumas et Péligot).

L'éthal, distillé avec le perchlorure de phosphore, donne naissance à un liquide $C^{32}H^{33}Cl$, qui a reçu le nom de *chlorure de cétyle* ou de *chlorhydrate de cétène* (MM. Dumas et Péligot).

Lorsqu'on chauffe l'éthal avec un mélange de chaux et de potasse, on détermine son oxydation, et on le transforme en *éthalate de potasse* $KO,C^{32}H^{31}O^3$. On voit que dans ce cas l'éthal perd 2 équivalents d'hydrogène et gagne 2 équivalents d'oxygène.

Si l'on fait réagir à 100° le sodium sur l'éthal, il se produit un composé nouveau qui a pour formule $NaO,C^{32}H^{33}O$ (*éthal sodé*, *cétylate de soude*). Ce corps, traité par l'iodure de cétyle (*éther iodhydrique de l'alcool éthalique*), donne l'*oxyde de cétyle* $C^{32}H^{33}O$ qui correspond à l'éther ordinaire C^4H^5O.

Le potassium attaque aussi l'éthal et forme un composé analogue à l'éthal sodé. (M. Fridau.)

L'éthal se prépare en saponifiant la cétine par la chaux. On traite la masse par l'alcool, qui ne dissout que l'éthal et laisse l'éthalate de chaux. L'éthal doit être purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther.

OXYDE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}O$.

C^{32}	2400,00	82,40
H^{33}	412,50	14,16
O	100,00	3,44
	2912,50	100,00

L'oxyde de cétyle est solide, cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble

dans l'alcool et l'éther. Il fond à 55° et distille vers 300° sans s'altérer sensiblement. Pour l'obtenir, on traite à la température de 110° l'iodure de cétyle par l'éthal sodé : il se forme de l'oxyde de cétyle et de iodure de sodium, qu'on enlève par des lavages à l'eau bouillante. On fait ensuite cristalliser l'oxyde de cétyle dans l'alcool ou l'éther.

(M. Fridau.)

CHLORURE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}Cl$.

C^{32}	2400,00	73,71
H^{33}	412,50	12,66
Cl.	443,20	13,63
	3255,70	100,00

Ce corps est oléagineux et moins dense que l'eau. Pour l'obtenir, il faut distiller un mélange formé de volumes égaux d'éthal et de perchlorure de phosphore en fragments, et recueillir seulement les derniers produits qui passent à la distillation.

Le chlorure de cétyle, ainsi préparé, est purifié par une rectification sur du perchlorure de phosphore, lavé à l'eau froide et desséché dans le vide à la température de 120°. (MM. Dumas et Péligot.)

BROMURE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}Br$.

C^{32}	2400,00	62,95
H^{33}	412,50	10,81
Br	1000,00	26,24
	3812,50	100,00

Le bromure de cétyle est solide, incolore, soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 15° et se décompose par la distillation. On le produit en faisant agir simultanément le brôme et le phosphore sur l'éthal fondu.

(M. Fridau.)

IODURE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}I$.

C^{32}	2400,00	54,56
H^{33}	412,50	9,37
I.	1586,00	36,07
	4398,50	100,00

L'iodure de cétyle est solide, cristallisable, soluble dans l'alcool, dans l'éther, et insoluble dans l'eau. Il fond à 22°, et s'altère par la distillation.

Quand on traite à 110° l'iodure de cétyle par l'éthal sodé, il se forme de l'iodure de sodium et de l'oxyde de cétyle :

$$\underbrace{C^{32}H^{33}I}_{\text{Iodure de cétyle.}} + \underbrace{NaO,C^{32}H^{33}O}_{\text{Éthal sodé.}} = NaI + \underbrace{2C^{32}H^{33}O}_{\text{Oxyde de cétyle.}}.$$

Sous l'influence du gaz ammoniac sec, l'iodure de cétyle se convertit en tricétyliaque $C^{96}H^{99}Az$.

L'aniline attaque l'iodure de cétyle à une douce chaleur, et donne naissance à deux bases organiques particulières, la *cétylphényliaque* $C^{44}H^{39}Az$ et la *dicétylphényliaque* $C^{76}H^{71}Az$.

L'iodure de cétyle se prépare de la manière suivante. On introduit du phosphore dans de l'éthal chauffé à 120° au bain d'huile ; puis, en agitant continuellement la masse, on y projette peu à peu un excès d'iode. Il se produit de l'acide iodhydrique, de l'acide phosphoreux, de l'iodure de phosphore qui cristallise, et de l'iodure de cétyle qui, à cette température, reste à l'état liquide. Lorsque la réaction paraît terminée, on décante l'iodure de cétyle, et après l'avoir lavé à l'eau froide, au contact de laquelle il se solidifie, on le fait cristalliser dans l'alcool.

(M. Fridau.)

SULFURE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}S$.

C^{32}	2400,00		79,66
H^{33}	412,50		13,69
S	200,00		6,65
	3012,50		100,00

Le sulfure de cétyle présente l'aspect de paillettes brillantes, qui fondent à 57°,5, se dissolvent facilement dans l'éther, dans l'alcool bouillant, et sont fort peu solubles dans l'alcool froid.

La dissolution alcoolique du sulfure de cétyle précipite en blanc l'acétate de plomb dissous dans l'alcool.

On prépare le sulfure de cétyle en faisant réagir à l'ébullition une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium sur le chlorure de cétyle. Il se produit du chlorure de potassium qui se précipite, et du sulfure de cétyle qui se rend, sous forme huileuse, à la surface de la dissolution alcoolique où il se solidifie par le refroidissement.

Le sulfure de cétyle ainsi obtenu doit être lavé avec de l'eau froide, fondu dans de l'eau bouillante et soumis à des cristallisations répétées dans un mélange d'alcool et d'éther jusqu'à ce que son point de fusion se fixe à 57°,5. (M. Fridau.)

MERCAPTAN CÉTYLIQUE. $C^{32}H^{33}S,HS$.

Le mercaptan cétylique est solide, cristallisable, fusible à 50°, soluble dans l'éther et l'alcool. Il précipite en blanc les sels d'argent, le bichlorure de mercure, et ne produit aucun trouble dans les sels de plomb, d'or et de platine.

L'oxyde de mercure n'exerce aucune action sur le mercaptan cétylique.

On prépare le mercaptan cétylique en traitant le sulfhydrate de sulfure de potassium, dissous dans l'alcool, par une dissolution alcoolique de chlorure de cétyle. Il se forme du chlorure de potassium, du mercaptan cétylique et du sulfure de cétyle. On ajoute de l'acétate de plomb, puis de l'eau dans la liqueur : il se produit un précipité blanc, qu'on épuise par l'éther après l'avoir lavé à l'eau froide. L'extrait éthéré dépose le mercaptan cétylique par l'évaporation. (M. Fridau.)

On peut voir par ce qui précède qu'il existe une analogie complète entre la composition des dérivés de l'éthal et celle des dérivés de l'alcool.

Pour faire ressortir encore mieux ce rapprochement remarquable, nous avons placé ici, en regard de la série des dérivés de l'éthal, les dérivés de l'alcool qui leur correspondent :

, alcool éthalique. .		$C^{32}H^{33}O,HO$ ou $C^{32}H^{34}O^2$.	Alcool.	$C^4H^6O^2$.
e de cétyle, éther éthalique. .		$C^{32}H^{33}O$.	Éther	C^4H^5O.
ure de cétyle.	Éther chlorhydrique de l'alcool éthalique.	$C^{32}H^{33}Cl$.	Éther chlorhydrique	C^4H^5Cl.
ure de cétyle.	Éther bromhydrique de l'alcool éthalique.	$C^{32}H^{33}Br$	Éther bromhydrique	C^4H^5Br.
e de cétyle. .	Éther iodhydrique de l'alcool éthalique.	$C^{32}H^{33}I$.	Éther iodhydrique	C^4H^5I.
tyliaque		$C^{96}H^{99}Az$	Triéthyliaque.	$C^{12}H^{15}Az$.
lphényliaque		$C^{44}H^{39}Az$	Éthylphényliaque, ou éthylaniline . .	$C^{16}H^{11}Az$.
tylphényliaque.		$C^{76}H^{71}Az$	Diéthylphényliaque, ou diéthylaniline.	$C^{20}H^{15}Az$.
aptan cétylique		$C^{32}H^{33}S,HS$	Mercaptan.	C^4H^5S,HS.
e sulfocétique.		$C^{32}H^{33}O(SO^3)^2,HO$.	Acide sulfovinique	$C^4H^5O(SO^3)^2,HO$.

ÉTHALOXANTHATE DE POTASSE.

Ce sel a été découvert par MM. La Provostaye et Desains. Il a pour formule $KO,C^{32}H^{33}O,(CS^2)^2$, et correspond au xanthate de potasse $KO,C^4H^5O,(CS^2)^2$.

L'éthaloxanthate de potasse est blanc, inodore, insipide, très hygrométrique et facilement altérable.

Pour le préparer, on dissout l'éthal dans le sulfure de carbone jusqu'à saturation, et l'on ajoute à la liqueur de l'hydrate de potasse et de l'alcool.

Le mélange, après avoir été chauffé à une température un peu inférieure au point d'ébullition de l'alcool, est abandonné à lui-même et décanté. La liqueur claire laisse déposer en se refroidissant des paillettes légères qu'on lave avec une petite quantité d'alcool froid, et qu'on redissout en dernier lieu dans l'alcool absolu.

ACIDE SALMONIQUE.

La matière colorante des muscles de saumon est un acide faible que l'on a nommé *acide salmonique*.

L'acide salmonique est visqueux, rouge, et présente tous les caractères d'un acide gras.

Pour isoler l'acide salmonique, on soumet les musles de saumon à l'action de la presse. Il en sort une huile rouge que l'on agite avec de l'alcool froid et rendu légèrement ammoniacal ; l'huile se décolore alors complétement et abandonne à l'alcool sa matière colorante, qu'on extrait en décomposant par un acide le sel ammoniacal.

L'acide salmonique, mélangé avec l'acide oléophosphorique, existe en quantité considérable dans les œufs de saumon, ce qui explique jusqu'à un certain point la décoloration et la perte de saveur qu'éprouve la chair du saumon au moment de la ponte.

On trouve également l'acide salmonique dans les muscles de la truite saumonée (Valenciennes et Fremy).

BEURRE DE BOG. — ACIDE BOGIQUE.

M. Lück a trouvé dans les tourbières d'Irlande une matière blanche, très légère, d'une odeur particulière, très soluble dans l'alcool bouillant, fusible à 51°. C'est un acide gras natif qui a reçu le nom d'*acide bogique* et qui a pour formule $C^{33}H^{33}O^4 = C^{33}H^{32}O^3,HO$.

SAVONS.

Les savons sont de véritables sels formés par la combinaison des acides gras avec les oxydes métalliques ; ceux dont on fait le plus fréquent usage dans le commerce ont pour bases la soude ou la potasse, et pour acides les acides margarique, oléique, stéarique et palmitique. La grande ressemblance que présentent entre eux les divers acides gras se poursuit dans leurs combinaisons avec les bases, c'est-à-dire dans les divers savons. La consistance des savons est d'autant plus grande que le point de fusion de la matière grasse avec laquelle ils ont été préparés est plus élevé. La soude forme des savons beaucoup plus durs, toutes choses égales d'ailleurs, que la potasse. Cette différence est même tellement tranchée, qu'elle peut servir à caractériser ces deux alcalis.

Les savons à base de potasse, de soude et d'ammoniaque sont seuls solubles dans l'eau ; tous les autres sont insolubles dans ce liquide et peuvent être obtenus par double échange, comme les autres sels que l'eau ne dissout pas. C'est ainsi que si l'on verse de l'oléo-margarate de potasse ou de soude dans l'azotate de chaux ou de cuivre, on obtient un précipité qui consiste en oléo-margarate de chaux ou de cuivre.

Les savons à base alcaline sont solubles dans l'alcool et l'éther ; les savons métalliques proprement dits, à l'exception des savons de cuivre, de protoxyde de fer et de manganèse, sont insolubles dans ces liquides. Les huiles grasses et l'essence de térébenthine peuvent aussi dissoudre ces derniers savons.

Les acides décomposent les savons en s'unissant à leurs bases et en éliminant les acides gras qui viennent nager à la surface des dissolutions aqueuses dans lesquelles ils sont insolubles.

Les savons solubles se préparent soit en unissant directement les acides gras à la potasse et à la soude, soit en traitant les huiles, les graisses et les suifs par des dissolutions alcalines bouillantes. Cette opération, qui constitue la *saponification*, exige beaucoup de temps et de patience pour être amenée à son terme. Dans les laboratoires, on prépare le savon de soude ou de potasse en faisant bouillir dans une capsule de porcelaine un mélange de 100 parties de corps gras neutre (huile d'olive, suif, axonge, etc.) avec 20 à 25 parties de potasse ou de soude caustique et 200 à 250 parties d'eau. Le mélange doit être sans cesse agité avec une baguette de verre : l'eau, à mesure qu'elle s'évapore, est remplacée par de l'eau distillée bouillante. On reconnaît que la saponification est terminée quand une petite quantité de matière, essayée avec de l'eau pure, s'y dissout entièrement et sans laisser apparaître aucune trace de matière grasse. On juge encore que le savon est bien préparé quand les

acides chlorhydrique ou sulfurique en séparent un acide gras entièrement soluble dans l'alcool.

Nous avons dit que les savons insolubles peuvent être obtenus par double décomposition ; mais ceux à base de protoxyde de plomb, de chaux, de baryte et de strontiane, peuvent aussi être préparés de la même manière que les savons alcalins, c'est-à-dire en faisant bouillir directement ces oxydes avec de l'eau et les corps gras neutres. Il se forme ainsi des savons insolubles et l'eau retient la glycérine.

L'emplâtre simple de plomb se prépare toujours dans les pharmacies en soumettant à l'ébullition un mélange d'huile, de litharge et d'eau.

Lorsqu'après avoir introduit dans une marmite de Papin un savon calcaire neutre avec son poids d'eau et 40 pour 100 d'huile d'olive, on chauffe ce vase, entre 155° et 165°, pendant trois heures, l'huile d'olive se dédouble en glycérine qui se dissout, et en acide gras qui s'unit au savon neutre en formant un savon calcaire acide.

La même expérience, répétée avec le savon ordinaire, donne un résultat semblable. On peut donc dire que les savons sont aptes, comme les alcalis, à saponifier les corps gras neutres, c'est-à-dire à déterminer leur dédoublement en glycérine et en acide gras.

Cette saponification par la chaux peut être obtenue à l'aide d'une quantité de base égale à la vingt-quatrième partie de la matière grasse à saponifier.

Les observations de M. Chevreul, relativement à l'action de l'eau sur les corps gras, permettent d'interpréter simplement ce phénomène. On comprend en effet que l'eau, à une température de 150° à 160°, puisse décomposer un savon neutre en un savon acide et en un savon très basique, et que celui-ci agisse à son tour sur une nouvelle quantité de matière grasse, comme le ferait un alcali à l'état de liberté.

La décomposition si facile des corps gras neutres sous l'influence de l'eau fait pressentir de nouveaux dédoublements de cette classe de substances si nombreuses et si importantes ; on doit s'attendre à voir la science et l'industrie multiplier et varier les phénomènes de la saponification. (M. Pelouze.)

On distingue, dans le commerce, les savons en *savons mous* et en *savons durs* ; les savons mous sont toujours à base de potasse, et se font avec des huiles de chènevis, de lin, de colza, etc.

Les savons durs sont à base de soude ; on les fabrique avec de l'huile d'olive, du suif, des graisses, etc., c'est-à-dire avec des corps gras qui contiennent une grande quantité de matière solide.

Les savons peuvent être coagulés par un grand nombre de sels alcalins ; nous citerons principalement les carbonates de potasse et de soude, le chlorure de sodium, le sulfate de soude, le chlorhydrate d'ammoniaque, etc.

Cette propriété est mise à profit dans la fabrication des savons. Lorsqu'on

juge à certains caractères physiques que la matière grasse est complétement saponifiée, pour la débarrasser de l'excès d'alcali avec lequel elle est toujours empâtée, on jette dans la cuve du sel marin qui détermine la séparation du savon et de l'eau alcaline.

On interpose souvent dans le savon, au moment où il va se solidifier, un savon d'alumine ferrugineux, coloré en vert, qui forme ce qu'on appelle la *madrure* ou la *marbrure de savon*.

La présence d'une marbrure dans un savon a l'avantage d'indiquer à peu près à coup sûr la proportion d'eau qu'il retient, car cette opération n'est praticable que lorsque le savon ne contient pas plus de 30 pour 100 d'eau.

Dans la préparation des savons noirs et de quelques savons de toilette, on fait réagir l'alcali sur le corps gras ; mais on n'enlève pas, comme dans le cas précédent, l'excès d'alcali en ajoutant du sel marin ; aussi les savons ainsi fabriqués contiennent-ils toujours un grand excès d'alcali. La proportion de l'eau y est aussi très variable.

Les savons mous ont une réaction beaucoup plus alcaline que les savons durs ; ils se dissolvent dans l'eau avec plus de rapidité, ce qui est un avantage dans quelques cas ; ils contiennent, indépendamment de l'oléate et du margarate de potasse, un excès d'alcali, des chlorures, des sulfates et la glycérine mise en liberté pendant la saponification. On les emploie surtout dans le nord de la France, en Belgique et en Hollande ; ils servent non-seulement au savonnage, mais encore au foulage et au dégraissage des étoffes de laine, et communiquent, en général, au linge une odeur désagréable. Lorsqu'un savon mou a été préparé avec de l'huile de chènevis, il a naturellement une couleur verdâtre ; le plus souvent le savon est jaune, et pour lui communiquer une couleur verte, qui est demandée dans le commerce, on ajoute à la masse une très petite quantité d'indigo.

Les savons de toilette doivent leur odeur à des huiles essentielles dont on met une petite quantité dans la pâte au moment de la coulée. Quelquefois l'odeur de ces savons provient directement de l'arome contenu naturellement dans les huiles employées à la confection de ces savons. Tels sont surtout les savons faits avec les huiles de palme et d'olive. Le suif, le beurre et l'huile de poisson communiquent, au contraire, une odeur désagréable et caractéristique aux savons faits avec ces corps gras, et cette propriété s'explique par la présence de l'hircine, de la butyrine et de la phocénine dans ces matières grasses.

On trouve dans le commerce du savon transparent, incolore ou de diverses couleurs. Pour le préparer, on dissout ordinairement dans l'alcool le savon de suif bien desséché. La masse chaude et limpide est coulée dans des moules ; elle ne devient bien transparente qu'après la dessiccation.

Le *savon de toilette mou* s'obtient en portant graduellement à l'ébullition un mélange formé de 15 kilogrammes d'axonge, et de 22^{k},500 d'une dissolution de potasse caustique marquant 17° au pèse-sel.

Le *savon nacré* ou *crème d'amande* s'obtient en laissant refroidir lentement un savon à base de potasse, et en le pilant fortement dans un mortier lorsqu'il est refroidi.

Certaines résines, et particulièrement la colophane, forment, avec les bases alcalines, des sels qui ont quelque analogie avec les savons; aussi introduit-on quelquefois, surtout en Angleterre, une assez grande quantité de résine dans la composition des savons de qualité commune.

De tous les savons, le plus estimé et le plus employé dans le commerce, est le *savon de Marseille*. Il se distingue particulièrement par *sa marbrure* des autres savons durs. Sa fabrication, que nous allons indiquer, diffère peu de celle des autres savons à base de soude.

Les éléments qui entrent dans la fabrication du savon de Marseille sont l'huile d'olive et la soude caustique.

L'huile la plus estimée est celle de Provence; les huiles d'Aix fournissent, sous le même poids, moins de savon, et celui-ci a une couleur légèrement citrine. Les huiles de Calabre, moins riches que les précédentes en margarine, donnent un savon plus mou. En général, on préfère les huiles fraîches aux huiles vieilles.

La soude factice employée à Marseille est de deux sortes; la *soude douce* ou sans mélange, et la *soude salée*, qui contient une forte proportion de sel marin.

La soude douce, réduite en gros grains, est mélangée avec 12 pour 100 de chaux éteinte, et chargée dans des bassins de maçonnerie de 2 mètres cubes, appelés *barquieux;* elle est soumise à plusieurs lavages, et donne la lessive ou *lessif*, qu'on nomme *barille*.

Ce lessif, à 12°, sert au premier *empâtage* des corps gras; il est suivi d'un second et d'un troisième *service* à 15° ou 20°, qui ont pour but de *serrer* l'empâtage. Cette opération dure ordinairement vingt-quatre heures; elle a pour but de déterminer une émulsion du corps gras et un commencement de combinaison avec l'alcali. L'empâtage se fait ordinairement à chaud, dans de grandes chaudières à parois inclinées, de briques et à fond de cuivre, pouvant contenir 12,000 à 13,000 kilogrammes de savon fabriqué. Pendant toute la durée de l'opération, on ne cesse d'agiter avec un *râble* le mélange d'huile et de lessive, dont la température est maintenue à l'ébullition. L'empâtage est d'autant plus prompt que la soude contient moins de sel marin; aussi doit-il être fait, comme nous l'avons déjà dit, avec de la *soude douce*.

Après l'empâtage, on procède à l'opération du *relargage*. Elle a pour but principal la séparation de la grande quantité d'eau qui a dû être employée pour déterminer plus facilement l'empâtage. Cette séparation

est effectuée au moyen de la soude salée, c'est-à-dire d'un alcali chargé de chlorure de sodium.

On fait avec cette sorte de soude une lessive marquant 20° à 25°, qu'un ouvrier projette peu à peu à la surface de la chaudière, et qu'un autre répand avec un râble dans toute la masse. L'addition du sel marin a pour effet immédiat de transformer la pâte qui était homogène et visqueuse, en une pâte granulée qui se sépare de l'excès d'eau : après deux ou trois heures de repos, on opère le soutirage de toute la partie liquide. Ce soutirage ou *épinage* se pratique au moyen d'une ouverture placée au fond de la chaudière, et qui est ordinairement fermée par un tampon de bois.

La plupart des fabricants perdent cette lessive; d'autres la conservent pour le lessivage des matières : elle contient une assez grande quantité de sel qu'on peut utiliser, mais on n'y retrouve que fort peu d'alcali. Elle marque ordinairement 7° à 8°.

Après l'épinage, on fait encore deux services de lessive salée, et deux fois aussi on a le soin d'épiner le *recuit*, c'est-à-dire la lessive qui a donné au corps gras une partie de son alcali : cette lessive n'est pas perdue; on la fait repasser, après son refroidissement, sur les matières des barquieux, afin d'utiliser la soude et le sel marin qu'elle contient.

La levée de la cuite a lieu le troisième jour. Lorsque le battage de la pâte a été reconnu nécessaire, au moyen d'une pelle de bois appelée *rediable*, on ramène la pâte de bas en haut, pendant une, deux ou trois heures. Cette opération a pour effet de lier la pâte qu'on mouille souvent avec de petites quantités de lessive très faible ne marquant que 8° à 10°, et quelquefois même avec de l'eau pure.

Un ouvrier habile juge, à l'aspect de la pâte, s'il doit la mouiller avec de l'eau pure ou avec de l'eau alcaline, et c'est là un point très important de la fabrication du savon. En effet, si l'on *ouvrait* trop la pâte, c'est-à-dire si l'on y ajoutait trop d'eau, le savon n'aurait pas de *marbrure;* si, au contraire, on ne l'abreuvait pas assez et si on ne le battait pas suffisamment, le savon n'aurait pas assez de liant; il serait friable, il se briserait sous l'action du couteau et ne donnerait pas au fabricant le poids sur lequel il a dû calculer le bénéfice de son opération.

La *marbrure* du savon de Marseille est due à un savon à base de fer interposé dans la pâte, et quelquefois à du sulfure de fer provenant de l'action des sulfures alcalins contenus dans la soude sur du fer qui existe toujours dans les substances employées à la fabrication du savon, ou qu'on y ajoute quelquefois sous la forme de sulfate de protoxyde.

Dans les meilleures conditions, c'est-à-dire en employant les meilleures huiles d'olive qui composent les premières qualités de savon, on obtient 175 parties de savon marbré pour 100 de corps gras.

Dans les compositions mélangées d'huile de graine, on produit 170 parties de savon.

Ces rendements ne s'obtiennent néanmoins qu'avec des huiles fraîches; car ils pourraient s'abaisser encore de 5 à 6 pour 100, si l'on employait des huiles provenant de graines échauffées par la fermentation, des huiles décolorées par des acides, ou des huiles qui auraient séjourné pendant longtemps en piles.

La consommation de soude factice est de 72 parties de soude pour 100 de corps gras.

Les frais d'exploitation et de fabrication sont calculés, à Marseille, à raison de 17 fr. 25 c. pour 100 kilogrammes de corps gras employés.

ANALYSE DES SAVONS.

On doit se proposer, dans ces analyses, de déterminer les proportions d'eau, d'alcali et d'acides gras que contiennent les savons.

La détermination de l'eau se fait toujours en desséchant le savon à une température de 100°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids; on trouve que le savon marbré contient environ 30 pour 100 d'eau, et le savon blanc 45 pour 100 ; les savons mous en renferment jusqu'à 52 pour 100.

Lorsqu'on veut rechercher la proportion d'alcali contenue dans un savon, on brûle la matière grasse qu'il contient dans une cuiller de fer ou dans une capsule de platine. On transforme ainsi en carbonate de potasse ou de soude toute la potasse ou la soude, et l'on détermine la quantité réelle d'alcali par un essai alcalimétrique.

Pour reconnaître la quantité d'acide gras d'un savon, on le décompose par un acide soluble ; les acides gras viennent nager à la surface du liquide; il est facile alors de les recueillir et de déterminer leur poids. Lorsqu'ils ne se rassemblent pas facilement, on les mélange avec un poids connu de cire qui détermine la solidification des acides gras; on obtient une sorte de gâteau qui se solidifie à la surface de la dissolution, et qu'il est facile de peser après l'avoir desséché avec du papier buvard.

Un bon savon de Marseille contient ordinairement 6 pour 100 de soude, 60 pour 100 d'huile, 34 pour 100 d'eau. Un savon vert ou mou de bonne qualité est formé de 10 pour 100 de potasse, de 44 pour 100 d'huile et de 46 pour 100 d'eau.

Les savons sont souvent fraudés avec des substances étrangères, telles que les résines, l'argile, dont on détermine les propriétés par les procédés d'analyse ordinaire.

FABRICATION DES BOUGIES STÉARIQUES.

La fabrication des bougies stéariques a été la conséquence des beaux travaux de M. Chevreul sur les corps gras, et particulièrement sur les acides stéarique et margarique. Cette industrie, devenue si importante, a pris naissance à Paris, d'où elle s'est peu à peu propagée dans les principales villes de France et de l'étranger. La bougie stéarique remplace aujourd'hui d'une manière à peu près absolue les bougies de cire et de blanc de baleine dont le prix est beaucoup plus élevé ; on doit regarder cette nouvelle application de la chimie à l'industrie et à l'économie domestique comme une des plus utiles qui aient été faites depuis le commencement de ce siècle.

Jusqu'à présent, il a été impossible de retirer industriellement la stéarine du suif et des autres matières grasses neutres, soit par la pression, soit à l'aide des dissolvants ; mais lorsqu'on saponifie ces matières et qu'on décompose, par un acide, le savon ainsi produit, les acides margarique, stéarique et oléique qui résultent de cette décomposition, soumis à l'action de la presse, se séparent en deux parties dont l'une est liquide, tandis que l'autre, formée d'acide stéarique et margarique, constitue une masse solide et blanche.

M. Chevreul avait constaté que les oxydes alcalins et alcalino-terreux déterminent la saponification des matières grasses ; deux habiles fabricants, MM. de Milly et Motard, eurent les premiers l'idée d'appliquer la chaux à l'extraction industrielle des acides gras du suif. Ils constatèrent que cet oxyde, dont la valeur est d'ailleurs si minime, saponifiait plus promptement les corps gras que la potasse et la soude, parce que la chaux se mêle intimement avec les matières grasses.

Nous allons décrire successivement les différentes opérations qui se pratiquent dans cette fabrication. La première consiste à traiter le suif par la chaux. Elle doit être exécutée avec le plus grand soin. Si elle est faite avec négligence, les produits sont mélangés de corps gras non attaqués ; ils brûlent mal et ne présentent pas la sécheresse et la demi-transparence de la belle bougie stéarique.

Pour procéder à la saponification de la matière grasse par la chaux, on verse dans une cuve de sapin du suif semblable à celui qu'on emploie pour la fabrication de la chandelle. A la partie inférieure de la cuve se trouve un serpentin de fer, de cuivre ou de plomb, percé de trous et destiné à amener dans la cuve de la vapeur d'eau qui provient d'un générateur avec lequel le serpentin est en communication.

Le suif étant déposé dans la cuve, on le fait fondre en faisant circuler dans le serpentin de la vapeur qui s'en échappe par les trous.

On prépare ensuite un lait de chaux en arrosant avec de petites quantités d'eau bouillante des fragments de chaux vive dont le poids varie de 10 à 14 kilogrammes par quintal métrique de suif à saponifier : on délaie ensuite la chaux délitée dans une nouvelle quantité d'eau égale à celle de la matière grasse. On verse ce lait de chaux, par petites portions, dans la cuve à saponifier, en ayant soin que l'ébullition soit constamment maintenue et la masse continuellement brassée.

Le mélange peut être fait avec un rabot de bois ; mais dans quelques fabriques montées en grand on se sert de l'appareil suivant :

On place au milieu de la cuve un arbre vertical de fer reposant à sa partie inférieure sur un dé également de fer. Cet arbre est armé à droite et à gauche de bras horizontaux qui sont eux-mêmes munis d'aubes ou palettes de tôle, touchant presque le fond de la cuve. On met cet appareil en mouvement, au moyen d'une machine à vapeur. Il arrive un moment où le brassage s'arrête de lui-même par la solidification du savon calcaire.

La saponification dure ordinairement une journée ; mais il est utile de ne retirer que le lendemain matin l'eau qui est dans la cuve et qui contient la glycérine.

Dès que la masse est suffisamment refroidie, on la retire de la cuve et on la brise en morceaux, dont les plus volumineux ne doivent pas excéder la grosseur d'une noix.

On peut, pour cette opération, employer la batte qui sert aux maçons pour *battre* (briser) le plâtre ; on peut aussi employer le rouleau des jardiniers ou divers autres appareils mis en mouvement par une machine à vapeur.

Pour décomposer le sel calcaire, on se sert d'une cuve de bois contenant à sa partie inférieure un serpentin de plomb ou de cuivre, comme nous l'avons dit pour la cuve à saponifier. On jette dans cette cuve le savon qu'on veut décomposer, et l'on verse sur ce savon de l'acide sulfurique étendu d'eau et marquant 20° à l'aréomètre de Baumé. Cet acide est ajouté par petites portions jusqu'à parfaite décomposition du savon calcaire ; ce que l'on reconnaît facilement en examinant au fond de la cuve le sulfate de chaux qui s'y dépose. La décomposition est complète lorsque le dépôt présente l'aspect d'une pâte homogène ne renferman plus de morceaux de savon non décomposé.

Toute la matière grasse étant venue à la surface de l'eau acide, on la décante dans une autre cuve toujours munie d'un serpentin de plomb ou de cuivre. On lui fait subir alors un nouveau lavage avec l'acide sulfurique étendu d'eau et marquant 20° à l'aréomètre de Baumé. On complète ainsi la décomposition de la partie du savon calcaire qui aurait pu échapper à l'action de l'acide sulfurique contenu dans la première cuve. On laisse alors reposer la matière grasse pendant quatre heures ;

ensuite on la décante dans une autre cuve munie d'un serpentin et contenant de l'eau ordinaire.

On fait bouillir la matière avec cette eau pendant une heure, afin de la débarrasser de quelques traces d'acide sulfurique qu'elle peut contenir, et on l'abandonne à elle-même pendant quatre heures.

Le sulfate de chaux qui reste déposé dans la cuve dont on s'est servi pour la décomposition est lavé soigneusement, et l'on en retire :

1° Un excès d'acide sulfurique qui est mis à profit pour les décompositions ultérieures ;

2° De la matière grasse qui reste engagée dans la masse.

La quantité théorique d'acide sulfurique à 66°, nécessaire à la décomposition du savon calcaire, est de 11,8 pour 100 ; mais la pratique exige l'emploi d'une quantité d'acide sulfurique double de celle de la chaux dont on a fait usage, à cause de l'excès d'acide qui est indispensable pour une bonne décomposition, et en raison aussi des pertes qui résultent d'une exploitation en grand.

La matière grasse provenant de la décomposition du savon calcaire est versée dans des moules de fer-blanc où elle se refroidit. Ces moules doivent être de la dimension des plaques de fer forgé qui servent dans les presses à chaud dont il sera parlé plus loin ; ils ont la forme d'une caisse à biscuit. Les acides gras *se montent* dans ces caisses en plaques ayant environ 3 centimètres d'épaisseur et pesant généralement 5 kilogrammes. Ces caisses, dites *galettes*, sont percées latéralement de deux ou trois trous d'environ 1 centimètre de diamètre, destinés à laisser écouler la matière grasse. Les galettes sont placées les unes à côté des autres, de manière que la première se déverse dans la seconde, la seconde dans la troisième, et ainsi de suite jusqu'à la dernière : c'est donc un véritable système de cascades au moyen duquel il suffit de verser la matière grasse dans la première galette pour les remplir toutes. Il est utile, en hiver, de maintenir à un douce température l'atelier qui contient les galettes ; le froid pourrait nuire à la cristallisation des acides gras et l'expression de l'acide oléique deviendrait plus difficile.

Lorsque la matière grasse est refroidie, on renverse les galettes pour en retirer les plaques moulées qu'on appelle *tourteaux*. Ces tourteaux sont enveloppés dans un croisé de laine appelé *malfite* et placés les uns à côté des autres par couches de quatre ou cinq sur le plateau d'une presse hydraulique verticale. La première couche est recouverte d'une plaque de tôle de la dimension du plateau ; la plaque de tôle reçoit à son tour une couche de quatre ou cinq tourteaux ; en continuant de la même manière, on monte une colonne de tourteaux proportionnée en hauteur à l'espace compris entre le plateau de la presse et la partie inférieure de son sommier qui fournit la résistance. Les tourteaux étant ainsi disposés, on fait jouer les pompes et l'on presse graduellement

pendant cinq à six heures. L'acide oléique se sépare des acides solides : on le recueille et on le transporte dans une cave où, par un abaissement de température, on obtient des dépôts de matière solide, qui sont ensuite versés dans le courant de la fabrication. La température à laquelle on soumet les matières huileuses provenant de la pression à froid qui vient d'être décrite doit se rapprocher autant que possible de 5°, afin d'obtenir par les dépôts la plus grande quantité possible d'acides solides. La pression à froid étant terminée, on procède à une seconde pression qui, cette fois, se fait à chaud dans une presse hydraulique horizontale munie de plaques de fer forgé de 1 centimètre 1/2 d'épaisseur. On chauffe les plaques, soit en les plongeant dans une boîte de fonte contenant de la vapeur d'eau, soit en les plaçant dans de l'eau bouillante dont on a élevé le point d'ébullition par une addition saline : il y a des plaques qui sont creuses et qui reçoivent dans leur cavité un jet de vapeur qui les échauffe.

On place les tourteaux, toujours contenus dans leur enveloppe de malfite, dans des matelas de crin appelés *étreindelles*. Ces étreindelles sont également employées dans la fabrication des huiles de colza : elles se composent de deux feuillets de la dimension des plaques. C'est un tissu fait avec une chaîne et une trame présentant une surface très rugueuse, parsemée de cellules qui fixent la matière grasse du tourteau et l'empêchent de s'étendre.

Les tourteaux, étant logés entre deux feuillets d'étreindelle, sont placés entre deux plaques chaudes qui reposent dans la bâche de la presse ; on commence alors la pression très graduée, qui dure environ trois quarts d'heure. On recueille au-dessous de la bâche de la presse des résidus de consistance butyreuse qu'on fait rentrer dans le cours de la fabrication et qui fournissent de nouveaux produits solides.

Les tourteaux blancs, qui sont un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique, sont retirés de leurs enveloppes de malfite et *épluchés ;* un ouvrier les passe en revue et retranche avec un couteau les bords qui auraient échappé à la pression et seraient restés jaunes ou qui n'auraient pas acquis le degré de blancheur voulue. Chaque tourteau blanc pèse environ 1 kilogramme. Le tourteau primitif, formé par les acides gras mous , pesait 5 kilogrammes. Il y a donc eu réduction au cinquième.

Les tourteaux, ainsi triés et épluchés, sont portés dans une cuve de bois blanc, munie à son fond d'un serpentin de plomb. On leur fait subir alors un lavage avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique marquant 7° ou 8° ; de cette manière, on débarrasse la matière grasse des impuretés et particulièrement de l'oxyde de fer qu'elle contient souvent. Après ce lavage, on la fait passer dans une cuve remplie d'eau douce. On verse dans cette cuve des blancs d'œufs battus (environ 100 blancs d'œufs

pour 1000 kilogrammes de matière grasse). On porte toute la masse à l'ébullition pendant un quart d'heure. L'albumine de l'œuf clarifie le corps gras en s'emparant mécaniquement de toutes les substances étrangères qu'il pouvait tenir en suspension. Les acides gras solides sont alors suffisamment purs et peuvent être convertis en bougies.

Des mèches. — Les mèches des bougies stéariques se composent de la réunion de trois fils de coton formant une *tresse* ou *natte :* elles doivent être imprégnées d'une dissolution d'acide borique qui, en faisant incliner la mèche, facilite sa combustion et présente en outre l'avantage de réduire les cendres à un très petit volume en les vitrifiant. Dans 100 parties d'eau, on fait dissoudre 1,5 partie d'acide borique très pur ; on immerge les mèches dans cette dissolution, on les retire de la liqueur, on les exprime fortement ; on les fait sécher, et on les emploie dans cet état.

Le moulage des acides gras a présenté d'assez grandes difficultés à l'époque de la création des premières fabriques de bougies stéariques. Les acides margarique et stéarique, versés à l'état liquide dans des moules, y cristallisent et fournissent des bougies à surface moirée, d'un aspect peu agréable et d'un débit commercial très difficile. Pour parer à ce grave inconvénient, avant de couler la bougie, on fait fondre complétement la matière, et on laisse la température s'abaisser peu à peu en remuant le corps gras ; on trouble ainsi la cristallisation en amenant le corps gras à l'état de pâte liquide : c'est alors qu'on le fait couler dans des moules qui ont été préalablement chauffés dans de l'eau ou dans une étuve, et portés à une température qui est à peu près celle du point de fusion de la matière grasse.

Les acides gras passent rapidement de l'état liquide à l'état solide, et dans ce cas ne cristallisent point : ils se moulent exactement contre la paroi interne du tube qui les reçoit, l'échauffement de celui-ci favorisant le moulage et déterminant l'expulsion des bulles d'air qui se trouveraient emprisonnées sans un échauffement préalable. Les bougies que l'on obtient alors sont parfaitement lisses, unies et exemptes de cristallisation.

On ajoute ordinairement aux acides gras, qui vont être convertis en bougies, des quantités infiniment petites de bleu de Prusse, ou mieux encore de bleu d'outremer.

On donne aux bougies le dernier degré de blancheur en les exposant à l'action de la lumière solaire.

Un grand nombre de fabricants ajoutent à la matière grasse deux à trois centièmes de son poids de cire avant de la couler dans des moules. Cette addition a pour but de rendre les bougies moins friables.

On peut évaluer à 45 pour 100 la proportion des acides solides fournis par le suif. Celui de mouton en donne plus que toutes les autres ma-

tières grasses ; après le suif de mouton vient le suif de bœuf. Le beurre rance, ou de qualité inférieure, pourrait aussi servir à la fabrication des acides gras solides.

DU SAVON FAIT AVEC L'ACIDE OLÉIQUE.

Le complément très utile d'une fabrique de bougie stéarique est une fabrique de savon. Nous donnerons ici le procédé qu'on suit pour opérer la conversion de l'acide oléique en savon dur. On verse dans une chaudière de fer 1000 kilogrammes d'acide oléique ; cette chaudière est chauffée, soit à feu nu, soit avec un serpentin de fer partant d'un générateur, et y revenant ensuite après s'être enroulé plusieurs fois sur lui-même au fond de la chaudière. La vapeur, enfermée dans un circuit continu, communique une partie de sa chaleur aux matières que renferme la chaudière, et les met en rapport de température avec le générateur.

L'acide oléique ayant été introduit dans la chaudière, on commence à chauffer, et, à partir de ce moment, on verse de la lessive de soude ; la combinaison s'opère immédiatement. On ajoute de la lessive jusqu'à ce que l'acide gras se dissolve complétement.

Lorsque la masse est homogène, et que le savon a acquis le degré de causticité nécessaire pour les usages auxquels il est destiné, l'opération est terminée. On laisse alors reposer le savon pendant vingt-quatre heures en contact avec sa lessive.

Les lessives qui ont servi à une première opération sont employées pour dissoudre de nouveau de la soude et servent aux opérations suivantes : mais il arrive un moment où elles se trouvent chargées d'un excès d'impuretés de toute nature, il convient alors de les rejeter de la fabrication ; mais on ne doit le faire qu'après s'être assuré qu'elles ont perdu, pendant leurs passages successifs dans la chaudière, tout l'alcali qu'elles contenaient.

Quand on retire le savon de la chaudière, on le verse dans de grands vases de bois appelés *mises*, ayant la forme de carrés allongés.

Le savon étant froid, on démonte les mises, on enlève les parois latérales : le savon est mis à nu ; on le débite en grands morceaux en le coupant avec un fil de fer enroulé à ses deux extrémités sur deux poignées ; on le subdivise en morceaux, suivant les besoins du commerce. 100 kilogrammes d'acide oléique donnent 145 à 150 kilogrammes de savon de soude sortant des mises.

FABRICATION DES BOUGIES PAR L'ACIDIFICATION ET LA DISTILLATION DES CORPS GRAS NEUTRES.

La saponification des corps gras neutres (huiles fixes, graisses, suifs, etc.) peut être réalisée de trois manières principales :

1° Par les alcalis ;

2° Par les acides énergiques ;

3° Par l'action de la chaleur.

Pendant longtemps la fabrication des bougies a eu pour base exclusive le premier de ces procédés, c'est-à-dire l'emploi des alcalis et particulièrement de la chaux, et la décomposition du savon calcaire par un acide faible. Aujourd'hui l'acidification des corps gras s'opère soit au moyen de l'acide sulfurique, soit par l'action de la chaleur et de la vapeur d'eau.

En 1841 et 1842, M. Dubrunfaut eut l'idée de distiller les corps gras neutres, sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau libre, injectée directement au fond d'un appareil contenant des matières grasses, préalablement portées à une température élevée. M. Dubrunfaut reconnut qu'en élevant les corps gras neutres à la température de 325° à 330°, il s'opère dans leur constitution une modification qui permet ensuite à ces corps gras d'être distillés avec la même facilité que s'ils avaient été préalablement saponifiés.

Cette observation s'accorde parfaitement d'ailleurs avec les expériences faites à une époque déjà éloignée par divers chimistes, et particulièrement par MM. Dupuy, Bussy et Lecanu, qui avaient examiné les acides gras produits par l'action de la chaleur sur les corps neutres.

MM. Tribouillet et Masse ont mis en pratique le brevet de M. Dubrunfaut, dans une usine établie à Neuilly et dans laquelle ils distillent environ 6000 kilogrammes de graisse par jour.

Les matières employées sont les graisses les plus communes, et particulièrement celles des abattoirs, des intestins d'animaux, des épluchures de suif, des eaux de lavage des vaisselles, les graisses d'eau, celles extraites des eaux provenant du lavage des laines. Le point de fusion de ces graisses varie entre 21° et 26°; l'huile de palme, qui est également employée en très grande quantité dans cette fabrication, fond entre 30° et 31°.

Dans de grandes chaudières ou bassins chauffés à la vapeur, on fait réagir sur les corps gras une quantité d'acide sulfurique concentré qui varie de 6 à 15 pour 100, suivant la nature des corps gras qu'on emploie. Les huiles de palme, et surtout les graisses extraites des eaux provenant du lavage des laines, qui renferment des acides gras tout formés, exigent moins d'acide sulfurique que les autres matières grasses.

On porte la température du mélange à plus de 100°. On agite vivement et l'on prolonge l'opération pendant quinze à vingt heures. Il se dégage

de l'acide carbonique et surtout de l'acide sulfureux ; il se produit de l'eau qui abaisse le degré de l'acide au-dessous de 50° de l'aréomètre, et il se forme au fond de l'appareil un dépôt charbonneux, ordinairement glutineux. Ce dépôt, pour les graisses d'os, est ordinairement de 8 à 9 pour 100. Pour l'huile de palme, il est moins abondant. Ce résidu contient encore des acides gras qu'on peut en extraire.

Par le traitement à l'acide qui vient d'être indiqué, les corps gras se colorent fortement ; ils prennent une apparence cristalline et se solidifient, car le point de fusion est porté :

Pour les graisses d'os et autres graisses analogues. . .	à 36°.
Pour les mêmes graisses après le lavage à l'eau. . .	à 38°.
Pour l'huile de palme	à 38°.
Pour l'huile de palme après son lavage à l'eau. . . .	à 44°.

Dans la solidification des corps gras neutres, l'acide sulfurique ne sépare pas à l'état d'acide sulfoglycérique toute la glycérine contenue dans les graisses; car celles-ci, après l'action de l'acide sulfurique, fournissent encore une petite quantité de glycérine lorsqu'on les saponifie avec les alcalis.

La solidification, c'est-à-dire l'élévation qu'on observe dans le point de fusion des matières grasses, après leur acidification, n'est pas due uniquement à leur transformation en acide gras, par suite de la destruction ou de l'élimination de la totalité ou de la plus grande partie de la glycérine ; mais il faut l'attribuer principalement à l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oléique ou sur la partie liquide des corps gras (M. Tribouillet).

Un fait important semble venir à l'appui de cette assertion : quand on traite par l'acide sulfurique concentré l'acide oléique obtenu par la saponification du suif, au moyen de la chaux, on observe un dépôt charbonneux comme dans l'expérience indiquée précédemment ; l'acide gras se solidifie, et son point de fusion est d'autant plus élevé que la température du mélange a été plus haute et la proportion d'acide sulfurique plus considérable.

Après le traitement par l'acide sulfurique, l'huile de palme (fusible à 30° 1/2) n'a gagné que 5° 1/2 en solidité ; mais après son lavage à l'eau, elle gagne en plus 6° 1/2 en solidité, elle est fusible à 44° 1/2 et présente une cristallisation plus prononcée. Après la distillation, le point de fusion de la masse est environ 46°.

On doit donc admettre que la haute température à laquelle s'opère la distillation peut avoir une influence sur la solidification des produits.

L'eau de lavage des corps gras traités à l'acide est colorée et acide.

La distillation des corps gras, après leur acidification par l'acide sul-

furique et leur lavage à l'eau, s'opère sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau qui traverse des tubes chauffés au rouge où elle est soumise à la température de 350° à 400° : à une température moins élevée, la distillation serait trop lente. Cette vapeur surchauffée est injectée au fond de l'appareil distillatoire où elle arrive par une sorte de pomme d'arrosoir ou un serpentin percé de trous qui la divisent.

La vapeur n'agit pas seulement d'une manière mécanique pour entraîner les vapeurs très denses d'acides gras ; elle agit chimiquement en séparant la glycérine des corps gras. (M. Tribouillet.)

Quand la distillation est en activité, le rapport des acides gras et de l'eau qui passent à la distillation est à peu près comme 1 est à 2, au commencement et à la fin de l'opération, et comme 2 est à 3 au milieu.

Au commencement, cette eau contient quelquefois un peu d'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfurique, des traces d'acides gras et de l'acroléine.

L'alambic est de forme lenticulaire.

Les produits condensés se séparent de l'eau immédiatement, mais quelquefois ils s'y émulsionnent pendant quelques instants.

La quantité de matière soumise à la distillation est de 1000 à 1100 kilogrammes. L'opération dure de treize à quatorze heures. Le résidu qui reste dans l'appareil est inodore et sans saveur. Il a l'aspect de la poix noire.

La distillation ne commence que quand la température est à 200°. Elle s'élève, surtout à la fin de l'opération, à 260° environ.

Les premiers produits qui passent à la distillation sont colorés par une sorte de mousse ou d'écume qu'entraîne le courant de vapeur d'eau. Ceux qui viennent ensuite sont les plus beaux. En les fractionnant du commencement à la fin, leur point de fusion est :

	Pour l'huile de palme de la côte d'Afrique.	Pour la graisse d'os et graisses analogues.
1°.	54° 1/2	40°
2°.	52°	41°
3°.	48°	41°
4°.	46°	42° 1/2
5°.	44°	44°
6°.	41°	45°
7°.	39° 1/2	41°

Par la pression à froid, l'huile de palme ne donne que très peu d'acide gras liquide. Les produits de la fin de l'opération peuvent cependant être pressés avantageusement.

Le résidu de la distillation est pour l'huile de palme de 4 à 5 pour 100 ; pour les graisses d'os, il est de 6 à 7.

Le procédé proposé par M. Dubrunfaut (c'est-à-dire le chauffage des

graisses à la température de 325° à 330°, avant leur distillation par un courant de vapeur) donne moins de résidu; car, pour l'huile de palme, le résidu n'est que de 5 à 6 pour 100 : mais pour toutes les diverses espèces de corps gras, la solidification est moins grande, et en cela le procédé est moins avantageux. Cependant les produits liquides obtenus sont plus propres à la fabrication des savons que ceux qui proviennent du traitement des corps gras par les acides.

Du reste, l'acidification complète des corps gras par la vapeur surchauffée, qui a été constatée d'une manière très nette par M. Wilson et appliquée en grand à l'huile de palme par cet habile industriel, doit opérer prochainement, dans la fabrication des bougies stéariques, une véritable révolution.

CIRES.

Parmi les cires, les unes appartiennent à la nature végétale, et se trouvent sur les feuilles, les fleurs, les fruits, les tiges d'un grand nombre de plantes ; les autres dépendent de l'organisation animale, et suintent à travers les parois de l'abdomen de quelques insectes de la famille des hyménoptères.

On avait cru pendant longtemps que les abeilles prenaient la cire toute formée sur les végétaux et s'en servaient pour construire leurs cellules ; Huber, le premier, émit l'opinion que les abeilles pouvaient transformer le sucre de leurs aliments en cire. Cette opinion, admise par Grundlach, a été vérifiée dans ces derniers temps par MM. Milne Edwards et Dumas ; en séquestrant des abeilles et leur donnant du miel pour nourriture, ces savants ont pu démontrer que la quantité de cire produite par ces insectes est beaucoup plus grande que celle que contenaient leurs aliments, ou que les abeilles pouvaient contenir elles-mêmes, lorsqu'on les avait introduites dans la ruche.

Les recherches de sir George Staunton et de Stanislas Julien ont démontré que la cire de Chine est une sécrétion animale produite par un insecte autre que l'abeille commune.

Les cires ont été peu étudiées jusqu'ici, et nous ne possédons de données complètes que sur la cire des abeilles et sur la cire de Chine.

CIRE DES ABEILLES.

La cire qu'on trouve dans le commerce se présente sous deux aspects différents.

Lorsqu'on prend les cellules des abeilles, et qu'on les fait fondre sans leur faire subir aucune espèce de purification, on obtient une cire de couleur jaune, dont le point de fusion est à 62° ou 63°.

Cette cire, exposée à l'air et à la lumière, perd sa couleur ; elle consti-

tue alors la cire blanche dont le point de fusion est entre 64° ou 65°. M. Lewy a analysé comparativement la cire blanchie sur le pré et la cire jaune ; il a trouvé dans cette dernière plus de carbone et moins d'oxygène.

Tout le monde sait que la cire est surtout employée à la confection des bougies; qu'elle est ordinairement jaune, et que, pour la blanchir, on l'expose, en lames minces, à l'influence de l'air et de la lumière.

On a essayé de blanchir la cire en la soumettant à l'action du chlore; la cire se décolore, il est vrai, mais elle retient toujours du chlore qui, pendant la combustion de la bougie, présente l'inconvénient de produire de l'acide chlorhydrique.

C'est en examinant l'action du chlore sur la cire, que Gay-Lussac a constaté le premier phénomène de substitution ; il a reconnu en effet que la cire, en abandonnant au chlore 1 équivalent d'hydrogène qui se dégageait à l'état d'acide chlorhydrique, conservait, à la place de cet équivalent d'hydrogène, 1 équivalent de chlore.

La composition de la cire paraît plus compliquée qu'on ne le croyait il y a encore quelques années. On y admettait alors deux substances: l'une, très soluble dans l'alcool, était la *cérine;* l'autre, beaucoup moins soluble dans ce liquide, était la *myricine.* (MM. Boudet et Boissenot.)

Indépendamment de ces deux matières, M. Lewy admet l'existence d'un troisième corps qu'il nomme *céroléine.*

Ce chimiste considère la cérine comme une substance neutre qui, traitée par la potasse, donne un acide qu'il nomme *acide cérinique.*

M. Brodie pense que la cérine n'est pas neutre, mais qu'elle constitue un véritable acide, auquel il a donné le nom d'*acide cérotique.*

ACIDE CÉROTIQUE. $C^{54}H^{54}O^4 = C^{54}H^{53}O^3,HO$.

L'acide cérotique est solide ; il fond à 78°, et prend par le refroidissement une apparence cristalline très prononcée. Lorsqu'il est pur, il se volatilise sans décomposition ; mais lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, à l'état impur ou à l'état de mélange avec les autres éléments de la cire, on ne le retrouve plus dans le produit de la distillation.

On obtient l'acide cérotique en traitant à plusieurs reprises la cire par l'alcool bouillant, jusqu'à ce que le point de fusion du dépôt obtenu par le refroidissement soit à 70°. L'acide ainsi préparé n'est pas encore pur; on le dissout dans une grande quantité d'alcool bouillant, et l'on précipite la dissolution par l'acétate de plomb. Le dépôt, épuisé à chaud par l'alcool et par l'éther, est décomposé par l'acide acétique concentré. On le fait cristalliser dans l'alcool, et il constitue alors l'acide cérotique pur.

Du reste, en faisant cristalliser à plusieurs reprises la cire dans l'alcool,

on finit par obtenir l'acide cérotique sensiblement pur, dont le point de fusion est à 78°, comme celui de l'acide obtenu par le procédé qui vient d'être indiqué.

La cire contient les 22 centièmes de son poids d'acide cérotique.

ACIDE CHLOROCÉROTIQUE. $C^{54}H^{42}Cl^{12}O^4 = C^{54}H^{41}Cl^{12}O^3,HO$.

L'acide cérotique perd, par l'action du chlore, 12 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 12 équivalents de chlore.

L'acide chlorocérotique se présente sous la forme d'une matière jaune, visqueuse et transparente.

M. Brodie a pu vérifier la formule de cet acide par l'analyse de l'éther chlorocérotique.

ÉTHER CÉROTIQUE. $C^4H^5O,C^{54}H^{53}O^3$.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide cérotique, ce dernier s'éthérifie.

L'éther ainsi formé est solide et fond entre 59° et 60°.

MYRICINE. $C^{92}H^{92}O^4$.

La myricine constitue la partie de la cire qui est presque insoluble dans l'alcool. Elle exige pour se dissoudre 200 parties au moins d'alcool bouillant. Lorsque la cire a subi plusieurs traitements par l'alcool, la myricine encore impure qui ne s'est pas dissoute, reprise par l'éther bouillant, laisse déposer une poudre cristalline dont le point de fusion se fixe invariablement à 72° (M. Brodie). Cette poudre est la myricine pure.

La myricine, soumise à l'action prolongée des dissolutions alcalines concentrées et bouillantes, se change en acide palmitique $C^{32}H^{32}O^4$ et en un alcool particulier, la *mélissine* $C^{60}H^{62}O^2$, qui a beaucoup d'analogie avec la cérotine.

La mélissine, traitée par la potasse ou la chaux, se transforme en acide mélissique $C^{60}H^{60}O^4$. Le chlore produit avec elle un composé analogue au chloral. La mélissine se décompose par la distillation en acide palmitique et en un carbure d'hydrogène solide $C^{60}H^{60}$, qui fond à 62°.

CÉROLÉINE.

Cette substance, découverte par M. Lewy dans la cire, s'obtient par l'évaporation de l'alcool, lorsque l'acide cérotique s'est déposé : elle est

molle, très soluble dans l'alcool et l'éther à froid ; elle fond à 28°,5. Elle est acide. La cire en contient 4 à 5 pour 100.

La cire est donc formée de trois substances, qui sont : l'acide cérotique (cérine), la myricine, la céroléine.

D'après M. Brodie, les cires d'Europe contiennent constamment de l'acide cérotique, mais il n'a pas retrouvé cet acide dans un échantillon de cire d'abeille provenant de l'île de Ceylan.

MM. Boudet et Boissenot avaient reconnu l'acide margarique parmi les produits de la distillation sèche de la cire.

M. Ettling, et plus tard M. Gerhardt, ont confirmé la présence de cet acide, et trouvé que l'hydrogène carboné solide qui l'accompagne est la paraffine. M. Gerhardt, examinant ensuite les produits liquides de la distillation de la cire, a reconnu que les hydrogènes carbonés huileux qui s'y trouvent sont isomériques avec le gaz oléfiant.

M. Poleck a signalé parmi les produits liquides de la distillation de la cire la présence de l'acide acétique et de l'acide métacétique, et parmi les produits solides, un acide qui paraît identique avec l'acide palmitique.

En faisant bouillir la cire avec l'acide azotique, M. Gerhardt a obtenu de l'acide œnanthylique, de l'acide pimélique, de l'acide adipique, de l'acide lipique et de l'acide succinique. M. Ronalds avait déjà constaté la formation de ce dernier acide dans la même réaction.

CIRE DE CHINE. $C^{108}H^{108}O^4$.

Cette substance est, comme la cire des abeilles, un produit de sécrétion d'un insecte de la famille des hyménoptères. Elle se confond, par sa blancheur et son aspect, avec le blanc de baleine. Elle fond à 83° ; elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillant ; mais elle se dissout dans l'huile de naphte bouillante et cristallise par le refroidissement.

D'après M. Brodie, cette cire peut être considérée comme un *cérotate d'oxyde de cérotyle*, ayant la formule $C^{108}H^{108}O^4 = C^{54}H^{55}O,C^{54}H^{53}O^3$.

Traité par l'hydrate de potasse fondu, elle se décompose en acide cérotique et en cérotine $C^{54}H^{56}O^2$.

$$C^{108}H^{108}O^4 + KO,HO = KO,C^{54}H^{53}O^3 + C^{54}H^{56}O^2.$$

CÉROTINE. $C^{54}H^{56}O^2$.

La cérotine est une substance neutre, fusible à 79°. Chauffée avec de la chaux potassée, elle dégage de l'hydrogène et se transforme en acide

cérotique. Cette réaction tend à faire considérer la cérotine comme étant l'alcool de la série cérotique.

Nous avons dit que la cire de Chine, traitée par la chaux potassée, se décompose en acide cérotique et en cérotine; la masse étant reprise par l'eau, on précipite l'acide cérotique à l'état de cérotate de baryte : la cérotine reste alors dans les eaux mères, d'où on l'extrait en traitant ces liqueurs par l'alcool et faisant cristalliser.

Le chlore agit sur la cérotine; le composé qui se forme paraît être un mélange de plusieurs produits.

L'acide sulfurique s'unit à la cérotine et donne une combinaison neutre, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on soumet la cérotine à la distillation, une partie passe sans altération, l'autre se décompose en eau et en *cérotène* $C^{54}H^{54}$.

CÉROTÈNE. $C^{54}H^{54}$.

Le cérotène est un composé solide, cristallin. Il fond à 57° et présente l'aspect de la paraffine. Lorsqu'on le prépare en distillant la cérotine, il est mélangé avec de l'acide cérotique ; on sépare ce dernier en le saponifiant par la potasse et en lavant à plusieurs reprises avec de l'eau : on fait ensuite cristalliser le cérotène dans l'alcool et dans l'éther.

Par l'action du chlore humide, le cérotène perd 19 équivalents d'hydrogène, qui sont remplacés par 19 équivalents de chlore : il se forme ainsi du *cérotène chloré* $C^{54}H^{35}Cl^{19}$.

Les recherches de M. Brodie font donc entrevoir une nouvelle série alcoolique parallèle à celles de l'esprit de bois, de l'alcool, de l'huile de pomme de terre, de l'éthal, etc., et dont les termes connus sont :

L'hydrocarbure.	$C^{54}H^{54}$, cérotène.
L'alcool.	$C^{54}H^{56}O^2$, cérotine.
L'acide.	$C^{54}H^{53}O^3,HO$, acide cérotique.
L'éther.	$C^4H^5O,C^{54}H^{55}O^3$, éther cérotique.

CIRE DES ANDAQUIES.

La cire des Andaquies vient d'Amérique, et est sécrétée par un petit insecte qui, dans le pays, porte le nom d'*Avesa*, et appartient au même genre que les abeilles. On purifie cette cire en la traitant par l'eau chaude ; elle fond à 77° ; sa densité à 0° est 0,917.

Elle contient trois substances différentes :

La céroxyline.	environ 50 pour 100.
La cérosie	45
Une matière huileuse. . . .	5
	(M. Lewy.)

C'est en s'appuyant sur la différence de solubilité dans l'alcool qu'on sépare ces substances les unes des autres.

CÉROSIE. $C^{48}H^{48}O^{2}$.

La cérosie, ou cire de la canne à sucre, a été étudiée successivement par M. Avequin, M. Dumas, et dans ces derniers temps par M. Lewy.

Elle s'obtient en raclant l'écorce de la canne à sucre, surtout de la variété violette, et se présente alors sous forme de poussière blanche. Pour l'obtenir pure, il faut ensuite la faire cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

La cérosie se combine avec l'acide sulfurique pour donner un *acide sulfocérosique*. Par l'action de la chaux potassée, elle fixe 1 équivalent d'oxygène et se change en *acide cérosique* $C^{48}H^{48}O^{3}$.

ACIDE CÉROSIQUE. $C^{48}H^{48}O^{3}$.

Cet acide est blanc, cristallin, fusible à 93, peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillants.

On l'obtient en chauffant à 250° la cérosie avec de la chaux potassée. Pour le purifier, on le saponifie par la baryte, on reprend le savon par l'alcool et on le traite par l'acide chlorhydrique. L'acide ainsi mis à nu, est dissous dans l'huile de naphte, d'où il se dépose à l'état cristallin par le refroidissement.

CÉROXYLINE.

La céroxyline, ou cire de palmier, est produite par le *Ceroxylon andicola*.

Cette substance à l'état naturel est d'un blanc grisâtre ; on la purifie par plusieurs traitements à l'alcool. Privée de résine, cette cire est d'un blanc jaunâtre. Elle est presque insoluble dans l'alcool et fond à 72°.

Elle a été analysée par MM. Boussingault et Lewy, qui lui ont trouvé la composition suivante :

Carbone	80,48
Hydrogène.	13,29
Oxygène.	6,23

CIRE DE MYRICA.

La cire de myrica est jaune verdâtre, fusible à 47°,5 ; elle s'obtient en faisant bouillir dans l'eau les baies de plusieurs espèces de myrica : les baies du *Myrica cerifera* en contiennent jusqu'à 25 pour 100. (M. Boussingault.)

Cette cire contient :

Carbone	74,23
Hydrogène	12,07
Oxygène	13,70
	100,00

(M. Lewy.)

Il résulte des expériences de M. Chevreul que la cire de myrica donne, par la saponification, des acides margarique, stéarique, oléique, et de la glycérine.

CIRE DE CARNAUBA.

Cette cire fond à 83°,5 ; elle est soluble dans l'alcool et l'éther.

Elle est produite par un palmier du nord du Brésil.

La cire de carnauba est formée de :

Carbone	80,36
Hydrogène	13,07
Oxygène	6,57
	100,00

(M. Lewy.)

CIRE D'OCUBA.

La cire d'ocuba est d'une couleur blanc jaunâtre, soluble dans l'alcool bouillant, fusible à 36°,5. Elle est contenue dans le noyau des fruits de plusieurs myristica, et entre autres du *Myristica ocuba*.

Cette cire présente la composition suivante :

Carbone	73,90
Hydrogène	11,40
Oxygène	14,70
	100,00

(M. Lewy.)

CIRE DE BICUHIBA.

Cette cire paraît provenir du *Myristica bicuhiba*.

Elle est d'un blanc jaunâtre, soluble dans l'alcool bouillant et fusible à 35°.

Cette cire est formée de :

Carbone	74,38
Hydrogène	11,12
Oxygène	14,50
	100,00

(M. Lewy.)

SUBÉRINE.

M. Chevreul a retiré du liége une matière cireuse qu'il a nommée *subérine*.

On l'obtient en épuisant le liége par l'alcool concentré ou l'éther qui l'abandonnent à l'état cristallin.

La subérine fond à 100°, et le liquide ainsi obtenu est plus dense que l'eau.

L'acide azotique produit à chaud, avec la subérine, d'abondantes vapeurs rutilantes et un dépôt cristallin d'acide subérique.

MATIÈRES GRASSES CONTENUES DANS LE CERVEAU.

Plusieurs chimistes ont examiné successivement les substances grasses qu'on peut extraire du cerveau; nous citerons principalement Fourcroy, John, Gmelin, Kuhn, Vauquelin, M. Couerbe. C'est Vauquelin qui démontra le premier que le cerveau contenait une substance grasse phosphorée. M. Couerbe retira du cerveau des quantités considérables de cholestérine.

On avait admis pendant longtemps que la matière grasse du cerveau présentait une composition très complexe, et qu'on pouvait en extraire quatre principes immédiats neutres qui avaient été nommés *stéaroconote*, *céphalote*, *éléencéphole* et *cérébrote*.

De nouvelles recherches, entreprises dans ces dernières années sur la composition chimique de la graisse cérébrale, ont démontré que cette substance présente une composition beaucoup plus simple qu'on ne l'avait pensé jusqu'alors, et qu'elle contient les principes immédiats suivants (1) :

1° Un acide gras solide et phosphoré qui a été nommé *acide cérébrique ;*

2° De la cholestérine ;

3° Un acide gras liquide et phosphoré que l'on a nommé *acide oléo phosphorique ;*

4° Des traces d'oléine, de margarine et d'acides gras.

(1) Fremy, *Recherches sur la composition chimique du cerveau*

Ces principes immédiats ne se trouvent pas toujours dans le cerveau à l'état isolé ; c'est ainsi, par exemple, que l'acide cérébrique est souvent combiné avec la soude ou avec le phosphate de chaux. L'acide oléophosphorique se trouve ordinairement à l'état de sel de soude.

En négligeant les substances grasses qui se trouvent dans les autres matières animales, on voit que le cerveau est caractérisé par la présence de la cholestérine et par deux acides gras particuliers.

Pour analyser un cerveau, on commence par le couper en petits fragments, on le traite ensuite à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant, puis on l'abandonne pendant quelques jours en contact avec ce liquide.

Cette opération a pour objet d'enlever au cerveau la grande quantité d'eau qu'il contient, et qui empêcherait l'éther d'agir sur lui ; si ce premier traitement a été bien fait, la partie albumineuse du cerveau doit être coagulée, elle a perdu son élasticité et peut se laisser comprimer facilement : on la soumet alors à l'action de la presse, on la divise rapidement dans un mortier, et on la traite par l'éther. Après avoir soumis le cerveau à l'action de l'alcool, on ne doit pas le laisser exposé à l'air ; car alors l'alcool, qu'il retient toujours, s'affaiblit, et la masse, devenue aqueuse, ne se laisse plus épuiser par l'éther.

Le traitement éthéré doit être fait d'abord à froid et ensuite à chaud ; les liqueurs qui en proviennent, soumises à la distillation, laissent un résidu visqueux, nommé *produit éthéré*.

L'alcool laisse déposer en se refroidissant une substance blanche contenant du phosphore, qui a été découverte par Vauquelin ; du reste, ce liquide ne retient en dissolution que des matières grasses, et présente ordinairement une réaction très sensiblement acide qui est due à de l'acide phosphorique.

Un cerveau humain, analysé par cette méthode, a présenté la composition immédiate suivante :

Eau		88
Albumine		7
Matières grasses.	Cérébrate. . . } de soude	5
	Oléophosphate } de soude	
	Oléate . . . . } de soude	
	Margarate. . . } de soude	
	Margarine.	
	Oléine.	
	Cholestérine.	
		100

ACIDE CÉRÉBRIQUE.

Cet acide présente la composition suivante :

Carbone	66,7
Hydrogène	10,6
Azote	2,3
Phosphore	0,9
Oxygène	19,5
	100,0

Propriétés.

L'acide cérébrique est blanc : il offre l'aspect de petits grains cristallins ; il est entièrement soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'éther froid, plus soluble dans l'éther bouillant. Il a la propriété remarquable de se gonfler comme l'amidon dans l'eau bouillante, mais il paraît insoluble dans ce liquide. Il entre en fusion à une température élevée, qui se rapproche beaucoup de celle à laquelle il se décompose.

Il brûle en répandant une odeur tout à fait caractéristique, et laisse un résidu charbonneux et acide qui est difficile à détruire par la calcination. L'acide sulfurique le noircit, l'acide nitrique ne le décompose que très lentement.

L'acide cérébrique se combine avec toutes les bases en produisant des composés incristallisables.

Préparation.

Pour obtenir l'acide cérébrique, il faut reprendre la masse provenant de l'évaporation de l'éther par une nouvelle quantité d'éther : on précipite ainsi une substance blanche qu'on isole par la décantation, et qui, exposée à l'air, ne tarde pas à se transformer en une masse cireuse et grasse.

Ce précipité contient de l'acide cérébrique souvent combiné avec du phosphate de chaux ou avec de la soude, de l'acide oléophosphorique uni à la chaux ou à la soude, et de l'albumine.

On traite ce précipité par de l'alcool bouillant qu'on a rendu légèrement acide par de l'acide sulfurique. Il reste alors en suspension des sulfates de chaux et de soude, mélangés à de l'albumine qu'on sépare par filtration ; les acides cérébrique et oléophosphorique sont en dissolution et se déposent par le refroidissement. On lave l'acide cérébrique avec de l'éther froid qui ne le dissout pas, et qui enlève l'acide oléophosphorique. On doit enfin faire dissoudre l'acide cérébrique dans de l'éther bouillant et le faire cristalliser plusieurs fois.

ACIDE OLÉOPHOSPHORIQUE.

Propriétés.

L'acide oléophosphorique est ordinairement coloré en jaune comme l'oléine; il est insoluble dans l'eau et se gonfle un peu quand on le met dans l'eau bouillante. Il présente une consistance visqueuse.

Il est insoluble dans l'alcool froid, mais se dissout facilement dans l'alcool bouillant. Il est soluble dans l'éther.

Mis en contact avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, il donne immédiatement des combinaisons savonneuses qui reproduisent toutes les propriétés de la masse qu'on retire du cerveau par le traitement éthéré.

Il forme avec les autres bases des combinaisons insolubles dans l'eau. L'acide oléophosphorique, brûlé à l'air, laisse un charbon fortement acide dans lequel on peut reconnaître la présence de l'acide phosphorique.

Quand on fait bouillir pendant longtemps l'acide oléophosphorique dans l'eau ou dans l'alcool, il perd peu à peu de sa viscosité et se transforme en une huile fluide, qui doit être considérée comme de l'oléine tout à fait pure. La liqueur présente une réaction fortement acide qui est due à l'acide phosphorique.

Cette décomposition, qui est longue et toujours incomplète quand on fait bouillir l'acide oléophosphorique dans de l'eau ou dans de l'alcool purs, devient très rapide quand on rend la liqueur légèrement acide. Elle se détermine aussi à la température ordinaire, mais alors elle se fait lentement. L'air n'intervient pas dans cette décomposition.

Différents corps azotés, agissant comme des ferments, peuvent opérer également la décomposition de l'acide oléophosphorique. Sous ce rapport, l'acide oléophosphorique présente une grande analogie avec les acides que nous avons désignés précédemment sous le nom d'acides sulfo-gras, qui résultent de la combinaison de l'acide sulfurique avec les corps gras.

L'acide oléophosphorique se laisse attaquer facilement par l'acide nitrique fumant ; il donne naissance à de l'acide phosphorique qui reste en dissolution, et à un acide gras qui surnage sur la liqueur.

En déterminant, par ce procédé, la quantité de phosphore contenue dans l'acide oléophosphorique, on a trouvé dans plusieurs analyses des quantités qui varient de 1,9 à 2 pour 100.

Les alcalis en excès transforment l'acide oléophosphorique en phosphates, en oléates et en glycérine.

Préparation.

Le produit éthéré obtenu dans l'analyse du cerveau, repris par l'éther, cède à ce dissolvant une substance visqueuse qui contient l'acide oléophosphorique à l'état de sel de soude. Pour obtenir l'acide oléophosphorique, on doit décomposer le sel de soude par un acide, et reprendre la masse par de l'alcool bouillant qui dissout et laisse précipiter par le refroidissement de l'acide oléophosphorique. Cet acide est toujours mélangé à de l'oléine qu'on enlève avec de l'alcool anhydre ou de la cholestérine, dont on se débarrasse par l'alcool et l'éther qui dissout plus facilement la cholestérine que l'acide oléophosphorique. (Fremy.)

MATIÈRES COLORANTES.

Les matières colorantes sont répandues indistinctement dans tous les organes des êtres vivants. On en trouve dans les racines des plantes : telles sont les matières colorantes de l'orcanette, du curcuma, de la garance, etc. On peut les extraire aussi des tiges des végétaux, comme du santal, du campêche, du bois de Brésil, du quercitron ; les feuilles, les fleurs, les fruits et les semences des végétaux sont riches en matières colorantes. Des animaux entiers peuvent être employés comme substances tinctoriales : tels sont la cochenille et le kermès. On sait enfin que certains liquides de l'organisation animale, tels que le sang et la bile, sont fortement colorés. Les matières colorantes se trouvent rarement isolées ; on éprouve même souvent d'assez grandes difficultés pour les dégager de leurs combinaisons : elles ne préexistent pas toujours dans l'organisation végétale, et ne prennent naissance que lorsqu'on soumet les corps organiques à la fermentation ou à l'action des corps oxydants ; d'autres ne se forment qu'en présence de l'ammoniaque.

Les matières colorantes les plus communes sont jaunes, rouges ou vertes ; celles qui appartiennent aux deux premières classes sont, en général, faciles à isoler. Il n'en est pas de même des substances vertes ; on ne connaît pas encore, dans un état de pureté absolue, la matière colorante verte des feuilles qui a été nommée *chlorophylle*, et qui joue un rôle si important dans l'organisation végétale.

Avant de parler des principales matières colorantes, nous donnerons ici quelques généralités sur leurs propriétés.

Les matières colorantes ont souvent une saveur sucrée et légèrement âcre ; elles sont inodores ; il y en a qui cristallisent facilement, telles que l'indigotine, l'alizarine ; elles sont souvent volatiles ; on doit toutefois les distiller avec précaution, car une température de 150° suffit souvent pour les décomposer.

Toutes les matières colorantes sont altérées par la lumière ; sous l'influence de cet agent physique, elles absorbent de l'oxygène, éprouvent un commencement de combustion et se décolorent.

Les matières colorantes sont dites *bon* ou *mauvais teint*, suivant la rapidité avec laquelle elles se décolorent à la lumière.

M. Chevreul, à qui la science est redevable de nombreux travaux sur les matières colorantes, a déterminé les différentes circonstances qui influent sur leur décoloration.

Les matières colorantes sont souvent solubles dans l'eau ; quelques-

unes ne se dissolvent que dans l'éther, l'alcool ou les huiles essentielles; la présence des acides facilite quelquefois leur dissolution : l'hématosine, l'indigotine, l'alizarine et la purpurine sont dans ce cas.

D'autres, comme la carthamine et la santaline, se dissolvent, au contraire, avec facilité dans les alcalis.

Les différents agents chimiques modifient, en général, la teinte des matières colorantes; cette propriété est mise souvent à profit dans la teinture et même dans l'analyse chimique. Nous rappellerons en effet, ici, que l'alcalimétrie et l'analyse du borax sont fondées sur les différentes teintes que prend la teinture de tournesol quand on la met en présence des acides faibles, comme les acides borique et carbonique, ou lorsqu'on la modifie par un acide énergique, comme l'acide sulfurique.

Les bases concentrées décomposent toutes les matières colorantes; mais lorsqu'elles sont étendues, elles les modifient seulement, en leur faisant prendre des nuances dont la teinture tire un grand parti. Dans quelques cas, les matières colorantes prennent naissance sous l'influence des bases et de l'oxygène ; nous citerons ici le tannin, qui forme des matières colorantes d'un brun rougeâtre lorsqu'on le soumet à l'influence de l'oxygène et d'un alcali (M. Chevreul).

Les oxydes métalliques peuvent dans quelques cas contracter de véritables combinaisons avec les matières colorantes qui se comportent alors comme des acides ; c'est sur cette propriété qu'est fondée la préparation des *laques* qui sont des combinaisons de matières colorantes avec l'alumine, l'oxyde d'étain, etc. Plusieurs sels agissent sur les matières colorantes par leur acide ou bien par leur base, se combinent avec elles et les fixent sur les étoffes : cette propriété sert de base à l'application des *mordants*.

Le charbon divisé et le noir animal absorbent les matières colorantes, mais ne les détruisent pas; si l'on décolore, par exemple, par du noir animal une dissolution de bois de Fernambouc, on peut retirer la matière colorante absorbée en soumettant le charbon à l'influence d'une liqueur légèrement alcaline.

On ne connaît aucune matière colorante qui résiste à l'action du chlore ; sous l'influence de cet agent énergique, elles éprouvent une véritable combustion, perdent de l'hydrogène qui se transforme en acide chlorhydrique, et prennent dans quelques cas du chlore. On peut admettre aussi que, sous l'influence du chlore humide, l'eau est décomposée, qu'il se forme de l'acide chlorhydrique et que l'oxygène de l'eau se porte sur la matière colorante pour la décomposer : dans ce cas, l'action du chlore serait comparable à celle de l'oxygène. Depuis les belles expériences de Berthollet, les tissus qui sont destinés à recevoir les matières colorantes sont, dans le plus grand nombre de cas, blanchis par le chlore.

L'acide sulfureux exerce sur les matières colorantes une action dont les arts tirent le plus grand parti ; cet agent, en effet, détruit ordinairement les matières colorantes, sans altérer le tissu ; il est surtout employé pour blanchir la soie et la laine. Souvent l'acide sulfureux agit en enlevant l'oxygène ; souvent aussi il se combine avec la matière colorante et forme une combinaison incolore. On peut admettre aussi que cet acide décompose l'eau, s'empare de l'oxygène, tandis que l'hydrogène de l'eau, s'unissant à la matière colorante, forme un hydrure qui est incolore. Tout le monde sait qu'on enlève sur le linge les taches de fruits en employant l'acide sulfureux ; dans ce cas, il faut avoir le soin de laver le linge pour dissoudre l'acide sulfurique produit, qui, à la longue, pourrait détruire les fibres du tissu.

Un certain nombre de corps avides d'oxygène décolorent les matières colorantes, en opérant sur elles une modification assez faible pour que ces substances puissent reprendre immédiatement leur coloration primitive, lorsqu'on les expose à l'air. Nous citerons ici, comme agents de décoloration, l'hydrogène, l'acide sulfhydrique, le sulfhydrate d'ammoniaque, les sulfures alcalins, le protoxyde de fer, etc. On peut admettre que les corps précédents, qui ont une grande affinité pour l'oxygène, décomposent l'eau, absorbent l'oxygène, tandis que l'hydrogène de l'eau se combine avec la matière colorante. Quelques chimistes pensent, au contraire, que les matières colorantes, sous l'influence des corps que nous venons de citer, éprouvent une vériable désoxygénation.

Une expérience très remarquable rapportée par M. Persoz, fait entrevoir un des rôles les plus importants des végétaux. Lorsqu'on plonge une balsamine dans une dissolution d'une matière colorante, elle la décolore, au moyen de ses racines : on voit alors circuler dans les vaisseaux capillaires de la plante un liquide incolore ; mais lorsque le liquide arrive aux pétales de la fleur, il reprend immédiatement sa coloration première. On peut donc considérer les racines d'une plante comme formant un appareil de réduction, tandis que les pétales des fleurs opèrent de véritables combustions.

Pour retirer d'un végétal des principes incolores qui peuvent ensuite se colorer à l'air, on épuise par les dissolvants la matière tinctoriale, et l'on fait entrer la substance colorante en combinaison avec l'oxyde de plomb, qui forme avec cette matière un véritable sel insoluble dans l'eau. Ce sel est décomposé par l'acide sulfhydrique qui, en précipitant le plomb, désoxyde en même temps la matière colorante ; la liqueur peut alors par l'évaporation abandonner des cristaux incolores qui, sous l'influence de l'oxygène ou des corps oxydants, reproduisent la coloration des substances tinctoriales dont on les a extraites.

Les tissus absorbent les corps colorés. C'est sur ce principe qu'est fondé l'*art de la teinture :* il se fait entre la matière colorante et le tissu

une espèce de combinaison qui diffère des combinaisons chimiques, car elle n'est pas en proportion définie.

Les matières colorantes n'ont pas une égale affinité pour les tissus. Les tissus qui absorbent le plus facilement les principes colorés sont en général de nature animale, tels que la laine et la soie. Le coton, le chanvre et le lin paraissent jouir de cette propriété à un moindre degré.

Quant à la composition des matières colorantes, elle est assez variable : quelques-unes sont formées seulement de carbone, d'oxygène et d'hydrogène ; d'autres contiennent de l'azote. On cite plusieurs substances colorantes qui peuvent être représentées par du carbone et de l'eau.

Voici, du reste, la liste des principales matières colorantes et de leurs dérivés :

Indigo bleu	$C^{16}H^{5}AzO^{2}$.
Indigo blanc	$C^{16}H^{6}AzO^{2}$.
Isatine	$C^{16}H^{5}AzO^{4}$.
Chlorisatine	$C^{16}H^{4}ClAzO^{4}$.
Bichlorisatine	$C^{16}H^{3}Cl^{2}AzO^{4}$.
Bromisatine	$C^{16}H^{4}BrAzO^{4}$.
Bibromisatine	$C^{16}H^{3}Br^{2}AzO^{4}$.
Acide isatique	$C^{16}H^{6}AzO^{5},HO$.
Acide chlorisatique	$C^{16}H^{5}ClAzO^{5},HO$.
Acide bichlorisatique	$C^{16}H^{4}Cl^{2}AzO^{5},HO$.
Acide bibromisatique	$C^{16}H^{4}Br^{2}AzO^{5},HO$.
Imésatine	$C^{16}H^{5}AzO^{2},AzH$.
Imasatine	$C^{32}H^{10}Az^{2}O^{6},AzH$.
Acide isamique	$C^{32}H^{10}Az^{2}O^{6},AzH^{3}$.
Acide bichlorisamique	$C^{32}H^{8}Cl^{2}Az^{2}O^{6}AzH^{3}$.
Acide quadrichlorisamique	$C^{32}H^{6}Cl^{4}Az^{2}O^{6},AzH^{3}$.
Isamide	$C^{16}H^{5}AzO^{3},AzH^{2}$.
Isatimide	$C^{48}H^{15}Az^{3}O^{8},(AzH)^{2}$.
Isathyde	$C^{16}H^{6}AzO^{4}$.
Chlorisathyde	$C^{16}H^{5}ClAzO^{4}$.
Bichlorisathyde	$C^{16}H^{4}Cl^{2}AzO^{4}$.
Bisulfisathyde	$C^{16}H^{6}AzS^{2}O^{2}$.
Sulfisathyde	$C^{16}H^{6}AzSO^{3}$.
Indine	$C^{16}H^{6}AzO^{2}$.
Chlorindine	$C^{16}H^{5}AzClO^{2}$.
Hydrindine	»
Flavindine	»
Acide indigotique	$C^{14}H^{4}AzO^{9},HO$.
Éther indigotique	$C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{4}AzO^{9}$.
Indigotate de méthylène	$C^{2}H^{3}O,C^{14}H^{4}AzO^{9}$.
Anilamide	$C^{14}H^{6}Az^{2}O^{8}$.
Acide anthranilique	$C^{14}H^{6}AzO^{3},HO$.

Acide chrysanilique	$C^{28}H^{10}Az^2O^5,HO$.
Chloranil	$C^{24}Cl^8O^8$.
Orseille	»
Acide lécanorique	$C^{32}H^{14}O^{14},2HO$.
Acide érythrique	$C^{40}H^{22}O^{20}$.
Acide érythrinique	»
Picro-érythrine	$C^{20}H^{16}O^2$.
Érythroglucine	$C^8H^{10}O^8$.
Amarythrine	»
Tébérythrine	»
Acide orsellique	»
Roccelline	$C^{18}H^8O^7$.
Acide évernique	$C^{36}H^{16}O^{14}$.
Acide éverninique	$C^{18}H^{10}O^8$.
Orcine	$C^{14}H^8O^4,2HO$.
Orcéine	$C^{14}H^2AzO^6$.
Acide usnique	$C^{38}H^{17}O^{14}$.
Béta-orcine	$C^{38}H^{24}O^{10}$.
Acide érythroléique	»
Azo-érythrine	»
Acide cétrarique	$C^{34}H^{16}O^{15}$.
Acide lichenstéarique	$C^{29}H^{25}O^6$.
Tournesol	»
Azolitmine	$C^{18}H^{10}AzO^{10}$.
Spaniolitmine	$C^{18}H^7O^{16}$.
Érythroléine	$C^{26}H^{22}O^4$.
Érythrolitmine	$C^{28}H^{23}O^{18}$.
Hématine	$C^{16}H^7O^6$.
Alizarine	$C^{30}H^8O^8$.
Rubiacine	»
Acide rubiacique	»
Rubiane	»
Acide rubérythrique	$C^{72}H^{40}O^{40}$.
Acide chrysophanique	$C^{20}H^8O^6$?
Carmine	»
Acide carminique	»
Acide nitrococcusique	»
Brésiline	»
Carthamine	»
Quercitrine	$C^{16}H^8O^9,HO$.
Quercétine	»
Lutéoline	»
Chrysorhamnine	$C^{23}H^{11}O^{11}$.
Gentianine	$C^{14}H^5O^5$.
Curcumine	»
Jaune indien	»
Acide euxanthique	»

Acide chloreuxanthique	»
Acide bromeuxanthique	»
Acide nitreuxanthique	»
Acide kokkinique	»
Acide oxypicrique	»
Euxanthone	»
Acide porphyrique	»
Acide oxyporphyrique	»
Acide hamalthionique	»
Anchusine	$C^{35}H^{20}O^{8}$.
Santaline	»
Morindine	»
Aloétine	$C^{6}H^{14}O^{10}$.
Acide chrysammique	$C^{15}H^{2}Az^{2}O^{12},HO$.
Spiréine	»
Safranine	»
Bixine	»
Carotine	»
Chlorophylle	»
Cyanine	»
Xanthine	»
Xanthéine	»

INDIGO BLEU, INDIGOTINE. $C^{16}H^{5}AzO^{2}$.

C^{16}	1200,00	. . . . .	73,28
H^{5}	62,50	. . . . .	3,81
Az.	175,00	. . . . .	10,68
O^{2}	200,00	. . . . .	12,23
	1637,50		100,00

Propriétés.

L'indigotine, ou indigo pur, est inaltérable à l'air, inodore et insipide, insoluble dans l'eau et l'éther, d'une densité égale à 1,35 ; elle se dissout en petite quantité dans l'alcool et se volatilise sans décomposition lorsqu'on la jette sur une lame métallique préalablement chauffée. L'indigotine pure a pour formule $C^{16}H^{5}AzO^{2}$. Nous devons faire remarquer ici que l'indigotine est isomérique avec le cyanure de benzoïle $C^{14}H^{5}O^{2},C^{2}Az$.

Lorsqu'on soumet l'indigotine à l'action de l'acide sulfurique, elle donne naissance à trois acides doubles ; le plus important de ces acides est l'*acide sulfindigotique* ou *sulfindylique*, qui est employé dans la teinture. L'acide sulfindigotique est presque toujours accompagné d'un autre acide, qui a été nommé *acide sulfopurpurique*.

Les alcalis altèrent profondément l'indigotine. Lorsqu'on fait bouillir l'indigo avec une dissolution concentrée de potasse, l'eau de la potasse est décomposée, son oxygène agit sur une partie de l'indigo, pour le transformer en une substance qu'on a nommée *isatine*, et l'hydrogène de l'eau se porte sur une autre partie de l'indigo pour le transformer en indigo blanc. Si l'on continue à chauffer l'indigo avec un excès de potasse, il se dégage de l'hydrogène, et l'indigo se transforme en *acide anthranilique* (M. Fritzsche), qui, sous l'influence d'une température plus élevée, se dédouble lui-même en acide carbonique et en *aniline*. Lorsqu'on chauffe l'indigo brut avec de la potasse, on donne naissance à du valérianate de potasse (M. Gerhardt).

Les corps désoxydants exercent sur l'indigo une action dont la pratique tire un grand profit ; ils décomposent l'eau, absorbent l'oxygène, mettent à nu de l'hydrogène, qui se combine avec l'indigo bleu et le transforme en indigo blanc soluble dans l'eau, qui peut, sous l'influence de l'oxygène de l'air, régénérer l'indigo bleu.

Les corps qui opèrent la transformation de l'indigo bleu en indigo blanc sont principalement le soufre, le phosphore, le zinc, l'antimoine, le sulfure d'arsenic, les sulfites, les sulfures alcalins, les protoxydes de fer, d'étain, etc. C'est sur cette propriété remarquable qu'est basée la teinture en bleu par l'indigo. Ainsi la cuve au vitriol est une préparation dans laquelle l'indigo est mis en présence du protoxyde de fer et se transforme en indigo blanc. On la prépare ordinairement en traitant une partie d'indigo en poudre par 3 parties de chaux, 2 parties de sulfate de fer et 150 parties d'eau.

Certains corps organiques peuvent aussi transformer l'indigo bleu en indigo blanc : tels sont le moût de raisin, la gomme, les sucres, le tannin, la garance, le son, l'urine putréfiée, etc.

État naturel. — Extraction.

On retire l'indigo de plantes appartenant au genre *Indigofera*, cultivées en Chine, au Japon, aux Indes, en Égypte, en Amérique.

L'*Indigofera tinctoria* est le plus riche en matière colorante, mais il donne un indigo peu estimé. On peut extraire de l'*Indigofera disperma* un indigo de bonne qualité ; mais c'est de l'*Indigofera argentea* qu'on retire le plus bel indigo. On trouve aussi l'indigo dans le pastel (*Isatis tinctoria*) et dans le *Polygonum tinctorium*.

L'indigo n'existe jamais dans la plante à l'état bleu, mais dans un état de modification que nous examinerons plus loin sous le nom d'*indigo blanc*. Pour extraire l'indigo, on fauche la plante à 10 ou 15 centimètres de terre lorsqu'elle est en pleine fleur, et on la fait macérer dans l'eau pendant douze heures environ ; il s'établit dans la masse une espèce de

fermentation qui détermine la séparation d'une écume d'un bleu cuivré ; on soutire alors la liqueur dans une cuve où se trouve une roue à palettes; la liqueur laisse déposer, sous l'influence de l'air, une grande quantité d'indigo bleu qui augmente encore par l'addition de la chaux ; on jette l'indigo sur des toiles et on le comprime en pains de 95 grammes environ.

On trouve dans le commerce des indigos qui portent des noms différents, selon leur pureté et les soins apportés dans leur préparation : le plus estimé est l'*indigo flore de Guatimala ;* il est plus léger que l'eau, et contient 45 pour 100 d'indigo pur. (M. Chevreul,)

Pour préparer l'indigotine, on soumet l'indigo du commerce à la distillation : l'indigotine se volatilise et forme des aiguilles d'un bleu pourpré présentant la forme de prismes à six pans. On peut encore obtenir l'indigotine pure en introduisant dans un grand flacon bouché à l'émeri 20 grammes d'indigo pulvérisé qu'on mêle avec 200 grammes d'une dissolution concentrée de soude ; on ajoute au mélange de l'alcool à 75° saturé de glucose, de manière à remplir entièrement le flacon. L'indigo se dissout peu à peu en se transformant en indigo blanc : on décante la liqueur claire et on l'expose à l'air ; bientôt l'indigo blanc s'oxyde et se change en indigotine qui forme un dépôt cristallin qu'on lave à l'alcool, puis à l'eau.

180 grammes d'indigo du commerce ont donné par cette méthode 60 grammes d'indigotine. (M. Fritzsche.)

ACTION DES CORPS DÉSOXYDANTS SUR L'INDIGO.

INDIGO BLANC. $C^{16}H^{6}AzO^{2}$.

C^{16}	1200,00		72,72
H^{6}	75,00		4,54
Az.	175,00		10,60
O^{2}	200,00		12,14
	1650,00		100,00

La composition de l'indigo blanc a été déterminée par M. Dumas. On voit que l'indigo blanc ne diffère de l'indigo bleu que par 1 équivalent d'hydrogène qu'il contient en plus : aussi, sous l'influence de l'oxygène, l'indigo blanc peut-il régénérer facilement l'indigo bleu :

$$\underbrace{C^{16}H^{6}AzO^{2}}_{\text{Indigo blanc.}} + O = \underbrace{C^{16}H^{5}AzO^{2}}_{\text{Indigo bleu.}} + HO.$$

Propriétés.

L'indigo blanc est solide, cristallin, soyeux, plus dense que l'eau, inodore, insipide, sans action sur le tournesol, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique fumant le dissout en se colorant en pourpre. L'acide azotique le colore d'abord en bleu et le décompose ensuite.

Il se combine avec l'ammoniaque, la potasse, la soude, la baryte, la chaux, la magnésie, et forme avec ces bases des sels solubles dans l'eau, qui sont jaunes et que l'air bleuit avec une grande facilité ; les sels de peroxyde de fer, de peroxyde de mercure, de cuivre, d'argent et d'or, transforment l'indigo blanc en indigo bleu.

L'indigo blanc peut être considéré comme un acide très faible ; car tous les acides, même l'acide carbonique, le séparent de ses combinaisons avec les bases.

Préparation.

Pour obtenir l'indigo blanc, on place dans un petit tonneau d'environ 100 litres de capacité 1 demi-kilogramme d'indigo, 1 kilogramme de sulfate de fer et 1 kilogramme et demi de chaux ; le tonneau est ensuite rempli d'eau chaude, on l'agite et on le ferme hermétiquement. Au bout de deux jours, le protoxyde de fer éliminé par la chaux a transformé complétement l'indigo bleu en indigo blanc ; on siphone la liqueur claire dans un flacon contenant du gaz acide carbonique, et dans l'eau contenant assez d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux pour sursaturer la chaux. Au contact des deux liquides l'indigo blanc se précipite en flocons qu'on lave promptement, d'abord avec de l'eau saturée d'acide sulfureux, et ensuite avec de l'eau pure ; on dessèche ensuite l'indigo blanc sous le récipient de la machine pneumatique en rendant, au lieu d'air, de l'acide carbonique ou de l'hydrogène. (M. Dumas.)

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'INDIGO.

Les combinaisons qui prennent naissance dans l'action de l'acide sulfurique sur l'indigo ont surtout été examinées par Berzelius, et récemment par M. Dumas.

Les combinaisons d'acide sulfurique et d'indigo varient suivant les proportions d'acide sulfurique employé : l'indigo se dissout avec d'autant plus de facilité dans l'acide sulfurique, que cet acide est plus concentré ; l'acide sulfurique de Nordhausen $(SO^3)^2,HO$ dissout l'indigo beaucoup plus facilement que l'acide du commerce SO^3,HO, et l'indigo

n'est plus soluble dans un acide sulfurique qui contient la moitié de son poids d'eau.

Lorsque le poids de l'acide sulfurique employé n'est pas cinq fois plus fort que celui de l'indigo, et que le contact des deux corps n'a pas été suffisamment prolongé, il se forme un composé connu sous le nom de *pourpre d'indigo* ou d'*acide sulfopurpurique*, qui a pour formule $C^{16}H^{5}AzO^{2},SO^{3}$.

Si l'on emploie, au contraire, 15 à 20 parties d'acide du commerce, ou 8 à 10 parties d'acide sulfurique fumant, il se forme du *carmin d'indigo* qui a pour formule $C^{16}H^{5}AzO^{2},(SO^{3})^{2}$.

Lorsqu'on a fait réagir sur de l'indigo de l'acide sulfurique fumant, il se produit toujours un troisième acide qui a été nommé *acide hyposulfindigotique* (Berzelius).

Pour préparer en grand l'acide sulfindigotique, on traite l'indigo du commerce par 8 fois son poids d'acide sulfurique préalablement débarrassé d'acide azotique, et l'on expose le mélange pendant deux ou trois jours à une température de 50° à 60°; dans ce cas, l'indigo entre en dissolution dans l'acide sulfurique et produit de l'acide sulfindigotique. Si l'on traite cet acide par l'acétate de potasse, on forme du sulfindigotate de potasse insoluble dans un excès d'acétate et qui se précipite; on lave le précipité avec une eau qui contient de l'acétate de potasse en dissolution. Pour enlever l'excès d'acétate, on emploie l'acool, qui dissout l'acétate et précipite le sulfindigotate de potasse. Ce sel a pour formule $KO,C^{16}H^{4}AzO,(SO^{3})^{2}$. On peut comparer l'acide sulfindigotique à l'acide sulfovinique ; on voit en effet que l'indigo, semblable à l'alcool, perd 1 équivalent d'eau sous l'influence de l'acide sulfurique, et se combine ensuite avec 2 équivalents de cet acide pour former un acide double.

L'acide sulfindigotique sert de base à la préparation qui porte dans les arts le nom de *bleu de Saxe*. Pour obtenir l'acide sulfindigotique à l'état de liberté, on traite le sulfindigotate de plomb par l'acide sulfhydrique. L'acide sulfindigotique reste en dissolution dans l'eau : cette liqueur est jaune et se colore en bleu par le contact de l'air; on peut l'employer comme un excellent réactif pour reconnaître la présence de l'oxygène dans un mélange gazeux.

L'acide sulfopurpurique peut être préparé en traitant l'indigo par 5 parties d'acide sulfurique ordinaire : on obtient alors une liqueur dont la teinte est pourpre ; on l'étend d'eau et l'on précipite ainsi de l'acide sulfopurpurique qu'on lave avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que l'eau ne contienne plus d'acide sulfurique. L'acide sulfopurpurique est soluble dans l'eau pure, mais insoluble dans l'eau acidulée. Il se combine avec les alcalis et forme des sels qui présentent une belle coloration pourpre.

Dans l'application de l'indigo à la teinture, pour obtenir ce qu'on appelle le *sulfate d'indigo*, on verse sur 1 kilogramme d'indigo finement pulvérisé un mélange formé de 1 kilogramme d'acide sulfurique de Nordhausen et de 1 kilogramme d'acide sulfurique ordinaire ; on abandonne le mélange pendant quarante-huit heures, on le chauffe au bain-marie, puis on y ajoute assez d'eau pour que la liqueur marque 18° Baumé.

Le sulfate d'indigo est donc un mélange d'acide sulfindigotique et d'acide sulfopurpurique.

L'*acide hyposulfindigotique* s'obtient de la manière suivante. On dissout à chaud 1 partie d'indigo dans 15 parties d'acide sulfurique de Nordhausen, et, après avoir étendu la dissolution de 30 fois son volume d'eau, on la filtre pour séparer l'acide sulfopurpurique qui s'est précipité. La liqueur filtrée est mise en digestion à une douce chaleur avec des morceaux de flanelle (lavés au carbonate de soude et à l'eau) sur lesquels se fixe un mélange d'acide sulfindigotique et d'acide hyposulfindigotique. On traite ensuite cette flanelle par une dissolution étendue de carbonate d'ammoniaque qui convertit les deux acides en sels ammoniacaux solubles ; on évapore la liqueur à la température de 50°, et l'on reprend le résidu par l'alcool à 80°, qui dissout seulement l'hyposulfindigotate d'ammoniaque. Ce sel est transformé en hyposulfindigotate de plomb qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. Il se dépose du sulfure de plomb, tandis que l'acide hyposulfindigotique reste dans la liqueur et forme, après l'évaporation, une masse bleuâtre et déliquescente (Berzelius).

Les hyposulfindigotates ressemblent beaucoup aux sulfindigotates.

Suivant Berzelius, les acides doubles dont nous venons de parler peuvent, dans des circonstances encore peu connues, donner naissance à quatre acides nouveaux qui ont été nommés :

Acide sulfoviridique,
Acide sulfoflavique,
Acide sulfofulvique,
Acide sulforufique.

ACTION DES CORPS OXYDANTS SUR L'INDIGO.

ISATINE. $C^{16}H^5AzO^4$.

C^{16}	1200,00	65,30
H^5	62,50	3,40
Az	175,00	9,52
O^4	400,00	21,78
	1837,50	100,00

Lorsqu'on soumet l'indigo à l'action de l'acide azotique ou de l'acide chromique, on le transforme en une belle substance cristalline qui a reçu le nom d'*isatine*.

Propriétés.

L'isatine cristallise en beaux prismes brillants d'un rouge brun ; cette substance est inodore, inaltérable à l'air, fusible, soluble dans l'eau, l'alcool et l'acide sulfurique fumant ; elle se volatilise sans éprouver de décomposition lorsqu'on la chauffe rapidement sur une lame de platine.

L'isatine a pour formule $C^{16}H^5AzO^4$; elle contient donc 2 équivalents d'oxygène de plus que l'indigo bleu. En donnant la composition de l'indigotine, nous avons fait remarquer que ce corps pouvait être représenté dans sa composition par du cyanure de benzoïle ; l'isatine peut être représentée elle-même par du cyanure de salicyle $C^{14}H^5O^4,C^2Az$. Aussi quelques chimistes placent-ils l'isatine dans la série salicylique.

Le chlore agit vivement sur l'isatine et produit, par substitution, des composés chlorés qui présentent la plus grande analogie avec l'isatine :

Isatine monochlorée, ou chlorisatine . . . . . $C^{16}H^4ClAzO^4$.
Isatine bichlorée, ou bichlorisatine . . . . . $C^{16}H^3Cl^2AzO^4$.

Le brôme attaque également l'isatine et donne naissance à :

L'isatine monobromée, ou bromisatine . . . . . $C^{16}H^4BrAzO^4$.
L'isatine bibromée, ou bibromisatine . . . . . $C^{16}H^3Br^2AzO^4$.

L'acide azotique concentré dissout à chaud l'isatine en se colorant en brun, et la dépose, par le refroidissement, à l'état cristallin.

La potasse caustique transforme à froid l'isatine en *isatite de potasse* $KO,C^{16}H^4AzO^3$, et à chaud en isatate de la même base, $KO,C^{16}H^6AzO^5$.

L'ammoniaque, en agissant sur l'isatine, forme une série de composés qui présentent une grande analogie avec les amides.

Ces composés, qu'on peut appeler *ammoniacaux isatiniques*, reproduisent de l'ammoniaque et de l'isatine lorsqu'on les soumet à l'action des acides ou des alcalis.

L'azotate d'argent, versé dans une dissolution alcoolique d'isatine, y produit un précipité rouge qui correspond par sa composition à l'*isatite d'argent* $AgO,C^{16}H^{4}AzO^{3}$.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution d'isatine dans la potasse, on obtient un sel cristallisé en larges lames, et qu'on a nommé *isatosulfite de potasse :* ce sel a pour formule $KO,C^{16}H^{5}AzO^{4}(SO^{2})^{2},4HO$. Les acides décomposent ce sel et reproduisent de l'isatine et de l'acide sulfureux. L'isatosulfite d'ammoniaque se produit dans les mêmes circonstances que le sel de potasse. (M. Laurent.)

Préparation.

Pour préparer l'isatine avec facilité, on traite par 600 ou 700 grammes d'acide azotique 1 kilogramme d'indigo du commerce qu'on a préalablement réduit en poudre et mis ensuite en suspension dans une petite quantité d'eau ; on chauffe la liqueur avec précaution jusqu'à ce qu'elle soit décolorée : si à ce moment on l'étend d'une grande quantité d'eau, elle laisse déposer l'isatine par le refroidissement. L'eau mère est reportée sur le résidu ; par une nouvelle ébullition elle se sature d'une nouvelle quantité d'isatine qu'elle laisse cristalliser en se refroidissant : les cristaux d'isatine sont lavés à l'eau faiblement ammoniacale et ensuite à l'alcool. 1 kilogramme d'indigo donne jusqu'à 180 grammes d'isatine.

DÉRIVÉS DE L'ISATINE.

Chlorisatine. $C^{16}H^{4}ClAzO^{4}$. — La chlorisatine cristallise en prismes quadrilatères d'un jaune rougeâtre, inodores et d'une saveur amère.

Cette substance, introduite dans les organes de la respiration, excite l'éternument. Elle se dissout facilement dans l'eau bouillante, l'alcool et l'acide sulfurique.

La chlorisatine se prête à toutes les réactions qui caractérisent l'isatine et donne naissance à des produits correspondants. Ainsi, la potasse peut hydrater la chlorisatine et la transformer en *acide chlorisatique* $C^{16}H^{5}ClAzO^{5},HO$.

On obtient la chlorisatine :

1° En traitant par le chlore l'isatine pulvérisée et mise en suspension dans l'eau tiède ;

2° En faisant passer un courant de chlore dans de l'eau qui tient en suspension de l'indigo réduit en poudre. Il se produit de la chlorisatine et de la bichlorisatine qu'on dissout dans l'alcool bouillant. La dissolution alcoolique dépose en premier lieu, par le refroidissement, des cristaux de chlorisatine. On purifie cette substance par des cristallisations réitérées dans l'alcool. (M. Erdmann.)

Bichlorisatine. $C^{16}H^{3}Cl^{2}AzO^{4}$. — Ce corps forme de petites aiguilles jaunes, d'un grand éclat, fusibles, volatiles en partie, solubles dans l'eau et l'alcool.

La bichlorisatine s'hydrate sous l'influence de la potasse et produit l'*acide bichlorisatique* $C^{16}H^{4}Cl^{2}AzO^{5},HO$.

On extrait la bichlorisatine des eaux mères qui ont donné la chlorisatine.

En décomposant les isatines mono et bichlorées par la potasse, on peut obtenir l'aniline chlorée et l'aniline bichlorée (M. Hoffmann).

Quand on fait réagir une dissolution bouillante de bisulfite de potasse sur la bichlorisatine, il se forme un sel de potasse nouveau, le *bichlorisatosulfite de potasse* $KO,C^{16}H^{3}Cl^{2}AzO^{4},2(SO)^{2}$ (M. Laurent).

(M. Erdmann.)

Bromisatine. $C^{16}H^{4}BrAzO^{4}$. — La bromisatine présente l'aspect de prismes brillants d'un jaune orangé, qui sont solubles dans l'eau et l'alcool bouillants.

Ce corps, traité à froid par une dissolution aqueuse de potasse, se convertit en *bromisatate de potasse*.

Lorsqu'on le distille avec de la potasse caustique en fragments, il donne de l'*aniline bromée* (M. Hoffmann).

On obtient la bromisatine :

1° En traitant l'indigo par le brôme : il se produit de la bromisatine et de la bibromisatine qu'on sépare au moyen de cristallisations successives dans l'alcool ; la bromisatine se dépose la première.

2° En agitant du brôme avec de l'isatine pulvérisée et mise en suspension dans l'eau : le brôme se combine lentement avec l'isatine qui prend en l'absorbant une teinte d'un jaune orangé. Quand la liqueur cesse de se décolorer, c'est-à-dire quand le brôme n'est plus absorbé par l'isatine, on laisse reposer le mélange, on en décante la partie aqueuse, et, après avoir traité successivement à chaud le résidu (qui est de la bromisatine) par de l'alcool faible et de l'eau, on le fait cristalliser dans l'alcool (M. Hoffmann). (M. Erdmann.)

Bibromisatine. $C^{16}H^{3}Br^{2}AzO^{4}$. — La bibromisatine cristallise en prismes droits à base rectangulaire, de couleur orangée.

Cette substance se convertit sous l'influence d'une dissolution chaude de potasse caustique en *bibromisatite de potasse* $KO,C^{16}H^{4}Br^{2}AzO^{5}$.

Lorsqu'on distille la bibromisatine avec des fragments de potasse, on obtient de l'*aniline bibromée* (M. Hoffmann).

On prépare la bibromisatine en traitant l'isatine par le brôme sous l'influence de la radiation solaire. (M. Erdmann.)

Acide isatique ou isatinique. $C^{16}H^{6}AzO^{5},HO$. — L'acide isatique est

liquide, incolore, insoluble dans l'eau. On l'obtient en décomposant l'isatate de plomb par l'hydrogène sulfuré.

L'*isatate de potasse* $KO,C^{16}H^{6}AzO^{5}$ est cristallin, de couleur jaune, et soluble dans l'eau.

La dissolution aqueuse de ce sel précipite le chlorure de baryum et l'acétate de plomb.

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique dans une dissolution d'isatate de potasse, il se dépose au bout de quelque temps des cristaux d'isatine.

L'*isatate d'ammoniaque* ne paraît pas pouvoir exister à l'état sec ; lorsqu'on évapore une dissolution de ce sel, il perd de l'eau et se convertit en *isamate d'ammoniaque*.

L'*isatate de baryte* $BaO,C^{16}H^{6}AzO^{5}$ cristallise en paillettes. On le produit en faisant réagir l'eau de baryte sur l'isatine.

L'*isatate de plomb* est le précipité floconneux de couleur jaune qui se forme lorsqu'on mélange deux dissolutions concentrées, l'une d'isatate de potasse, l'autre d'acétate de plomb.

L'*isatate d'argent* $AgO,C^{16}H^{6}AzO^{5}$ présente l'aspect de prismes jaunes, qui sont solubles dans l'eau. On obtient l'isatate d'argent en précipitant à chaud l'azotate d'argent par l'isatate de potasse. (M. Laurent.)

Acide chlorisatique. $C^{16}H^{5}ClAzO^{5},HO$. — L'acide chlorisatique n'a pas encore été isolé, mais on connaît plusieurs chlorisatates.

Le *chlorisatate de potasse* $KO,C^{16}H^{5}ClAzO^{5}$ offre l'aspect de paillettes brillantes ou d'aiguilles quadrilatères aplaties, d'un jaune clair.

Ce sel est soluble dans l'eau et décomposable par l'action de la chaleur.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution de chlorisatate de potasse, il se précipite de la chlorisatine.

Pour obtenir le chlorisatate de potasse, on mélange deux dissolutions chaudes et moyennement concentrées, l'une de potasse caustique, l'autre de chlorisatine. Le chlorisatate de potasse se dépose par le refroidissement de la liqueur. On le purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Quand on fait passer un courant de gaz acide sulfureux dans une dissolution de chlorisatate de potasse, il se produit un sel jaune dont la composition est représentée par $KO,C^{16}H^{4}ClAzO^{4},2(SO)^{2}$, et qui a reçu le nom de *chlorisatosulfite de potasse* (M. Laurent).

Les autres chlorisatates se préparent par double décomposition. Plusieurs d'entre eux ont été analysés ; nous donnons ici leurs formules :

Chlorisatate de baryte	$BaO,C^{16}H^{5}ClAzO^{5},HO$ et $3HO$.
Chlorisatate de plomb	$PbO,C^{16}H^{5}ClAzO^{5},2HO$.
Chlorisatate d'argent	$AgO,C^{16}H^{5}ClAzO^{5}$.

(M. Erdmann.)

Acide bichlorisatique. $C^{16}H^4Cl^2AzO^5,HO$. — Cet acide est solide, de couleur jaune et très soluble dans l'eau. Il se décompose très facilement. On l'obtient en versant un acide minéral dans une dissolution concentrée de bichlorisatate de potasse.

Le *bichlorisatate de potasse* $KO,C^{16}H^4Cl^2AzO^5,2HO$ cristallise en lamelles brillantes d'un beau jaune. Ce sel perd son eau de cristallisation à 130°, et se décompose ensuite avec déflagration. Il est soluble dans l'eau et l'alcool.

On prépare le bichlorisatate de potasse en dissolvant à froid la bichlorisatine dans la potasse caustique. La liqueur, portée ensuite à l'ébullition, dépose en se refroidissant des cristaux de bichlorisatate de potasse.

Les *bichlorisatates de cuivre* et *d'argent* ont pour formules :

$$CuO,C^{16}H^4Cl^2AzO^5.$$
$$AgO,C^{16}H^4Cl^2AzO^5.$$

(M. Erdmann.)

Acide bibromisatique. $C^{16}H^4Br^2AzO^5,HO$. — L'acide bibromisatique est pulvérulent, d'un jaune clair et soluble dans l'eau. Il se décompose par la dessiccation.

Cet acide se prépare en versant de l'acide chlorhydrique dans une dissolution concentrée de bibromisatate de potasse.

Le *bibromisatate de potasse* $KO,C^{16}H^4Br^2AzO^5,2HO$ est cristallisable, d'un beau jaune-paille, soluble dans l'eau et l'alcool. Pour l'obtenir, on dissout à froid la bibromisatine dans la potasse, puis on abandonne la dissolution à elle-même. Le bibromisatate de potasse cristallise au bout de quelque temps.

L'action du gaz acide sulfureux sur le bibromisatate de potasse donne le *bibromisatosulfite de potasse* $KO,C^{16}H^3Br^2AzO^4,2(SO^2)$ (M. Laurent).

(M. Erdmann.)

Imésatine. $C^{16}H^5AzO^2,AzH$. — L'imésatine s'obtient en saturant d'isatine l'alcool absolu et bouillant, ajoutant à la dissolution un excès d'isatine pulvérisée et faisant passer dans la dissolution chaude du gaz ammoniac sec. L'imésatine se dépose en prismes droits à base rectangulaire, incolores, inodores, insolubles dans l'eau et l'éther, assez solubles dans l'alcool bouillant. L'action de l'ammoniaque sur l'isatine chlorée dissoute dans l'alcool, donne l'*imésatine chlorée* $C^{16}H^5ClAz^2O^2$.

L'imésatine chlorée cristallise en paillettes hexagonales jaunâtres qui sont peu solubles dans l'alcool bouillant et à peu près insolubles dans l'éther.

Imasatine. $C^{32}H^{10}Az^2O^6,AzH$. — On obtient l'imasatine en faisant bouillir une dissolution d'isatine dans l'ammoniaque. L'imasatine est un

corps jaune grisâtre, tirant souvent sur le brun ou le verdâtre, insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool bouillant, assez soluble dans la potasse. M. Laurent a obtenu l'imasatine bichlorée et l'imasatine quadrichlorée.

Acide isamique. $C^{32}H^{10}Az^2O^6,AzH^3$. — Cet acide se produit lorsqu'on évapore une dissolution d'isatate d'ammoniaque : il se forme de l'isamate d'ammoniaque qu'on dissout dans l'alcool bouillant; la dissolution, traitée par l'acide chlorhydrique, donne l'*acide isamique* qui cristallise en tables rhombes ou hexagonales, peu solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'éther.

L'acide isamique est vivement attaqué par le brôme qui le convertit en un corps nouveau, de couleur jaune et insoluble dans l'eau (*indélibrôme*, $C^{32}H^9Br^4Az^3O^6$).

L'*isamate d'ammoniaque* est cristallisable. Il précipite le bichlorure de mercure en rouge, l'acétate de plomb et l'azotate d'argent en jaune.

Acide bichlorisamique. $C^{32}H^8Cl^2Az^2O^6,AzH^3$. — L'acide bichlorisamique se présente en lamelles hexagonales, d'un rouge vif, qui sont solubles dans l'alcool, dans l'éther, et à froid dans les acides concentrés. Pour l'obtenir à l'état de pureté, on ajoute de l'acide chlorhydrique à une dissolution d'isamide bichlorée dans la potasse, puis on fait cristalliser dans l'alcool le précipité rouge qui s'est produit.

Le *bichlorisamate d'ammoniaque* forme des précipités jaunes dans les sels d'argent.

Acide quadrichlorisamique. $C^{32}H^6Cl^4Az^2O^6,AzH^3$. — Cet acide n'a pas encore été isolé ; mais on a obtenu le quadrichlorisamate d'ammoniaque en traitant à chaud l'isamide quadrichlorée par l'alcool.

La dissolution de quadrichlorisamate d'ammoniaque forme dans les sels d'argent un précipité floconneux dont la composition est représentée par $AgO,C^{32}H^6Cl^4Az^2O^6,AzH^3$. (M. Laurent.)

Isamide. $C^{16}H^5AzO^3,AzH^2$. — L'isamide se produit par la distillation de l'isamate d'ammoniaque. Cette substance est d'un très beau jaune; elle est pulvérulente, inodore, insipide, presque insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. L'*isamide bichlorée* $C^{16}H^3Cl^2AzO^3,AzH^2$ est une substance jaune, pulvérulente, assez soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau bouillante. On la prépare en évaporant à siccité une dissolution de bichlorisamate d'ammoniaque.

L'isamide bichlorée n'est pas le dernier terme de la substitution du chlore à l'hydrogène dans l'isamide : on a obtenu de l'*isamide quadrichlorée* $C^{16}HCl^4AzO^3,AzH^2$ par l'évaporation d'une dissolution de quadrichlorisatate d'ammoniaque.

Isatimide. $C^{48}H^{15}Az^{3}(AzH^{2})^{2}$. — L'ammoniaque anhydre, en réagissant sur l'isatine mélangée à l'alcool absolu ou à l'alcool ordinaire, donne de l'isatimide.

Cette substance est cristalline, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se forme quelquefois, dans la préparation de ce corps, deux autres substances, l'*isatilime* $C^{48}H^{15}Az^{3}O^{10},AzH$ et l'*amisitine* $C^{96}H^{38}Az^{10}O^{18},Az$. (M. Laurent.)

ISATHYDE. $C^{16}H^{6}AzO^{4}$.

C^{16}	1200,00	64,86
H^{6}	75,00	4,05
Az	175,00	9,45
O^{4}	400,00	21,64
	1850,00	100,00

Ce corps est à l'isatine ce que l'indigo blanc est à l'indigo bleu. Il diffère de l'isatine par 1 équivalent d'hydrogène.

L'isathyde offre l'aspect de cristaux lamellaires ou prismatiques d'un blanc grisâtre, qui sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, dans l'éther, fusibles et décomposables par l'action de la chaleur.

La potasse, en agissant sur l'isathyde, donne naissance à de l'isatate de potasse et à de l'*indine potassée*.

L'isathyde se prépare : 1° En traitant par du sulfhydrate d'ammoniaque une dissolution alcoolique d'isatine ; il se précipite du soufre et il reste dans la liqueur de l'isathyde qui se dépose à l'état cristallin au bout de quelque temps. 2° En chauffant légèrement, dans un ballon, de l'isatine avec de l'acide sulfurique étendu d'eau et du zinc; l'isatine absorbe la totalité de l'hydrogène qui se produit et se convertit en isathyde. (M. Laurent.)

Chlorisathyde. $C^{16}H^{5}ClAzO^{4}$. — La chlorisathyde ou isathyde monochlorée est blanche, cristallisable, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, assez soluble dans l'alcool bouillant. Elle se dédouble à 180° en chlorisatine et en *chlorindine*.

La potasse en dissolution aqueuse et bouillante transforme la chlorisathyde en chlorisatate de potasse. Il se produit, en outre, dans cette réaction, un acide particulier, l'*acide chlorisathydique*, dont le sel de potasse est soluble dans l'eau.

L'ammoniaque colore la chlorisathyde en rouge.

On prépare la chlorisathyde en faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur la chlorisatine. (M. Erdmann.)

Bichlorisathyde. $C^{16}H^{4}Cl^{2}AzO^{4}$. — La bichlorisathyde ressemble beau-

coup à la chlorisathyde et présente des réactions analogues. Cette substance se produit par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'isatine bichlorée. (M. Erdmann.)

Bisulfisathyde. $C^{16}H^{6}Az^{2}S^{2}O^{2}$. — La bisulfisathyde est grenue, d'un gris jaunâtre, sans odeur ni saveur, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. Elle fond lorsqu'on la chauffe, et se décompose ensuite en dégageant de l'hydrogène sulfuré.

Le bisulfite d'ammoniaque réagit à froid sur la bisulfisathyde et produit divers composés parmi lesquels se trouve un sel ammoniacal particulier, le *sulfisatanite d'ammoniaque.* Ce sel est cristallisable, soluble dans l'eau et l'alcool. Le bichlorure de platine forme dans une dissolution alcoolique de sulfisatanite d'ammoniaque un précipité jaune qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'*acide sulfisataneux.*

Quand on traite à l'ébullition la bisulfisathyde par le bisulfite d'ammoniaque, il se dépose ordinairement un mélange d'indine avec un corps blanc encore peu connu ; mais on obtient parfois une substance nouvelle, l'*isatane* $C^{16}H^{6}AzO^{3}$.

La bisulfisathyde se prépare en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique chaude d'isathyde : du soufre se dépose; on filtre la liqueur, puis on y ajoute de l'eau qui précipite la bisulfisathyde. (M. Laurent.)

Sulfisathyde. $C^{16}H^{6}AzO^{3}S$. — La sulfisathyde forme de petits cristaux blancs inodores, insipides, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther. Cette substance fond lorsqu'on la chauffe, puis elle se décompose en divers produits volatils et laisse un résidu de charbon. On la prépare en décomposant par la potasse la bisulfhysatide dissoute dans l'alcool. La sulfisathyde se dépose au bout de quelque temps. Après l'avoir lavée avec de l'alcool bouillant, on la soumet à la dessiccation. (M. Erdmann.)

Indine. $C^{16}H^{6}AzO^{2}$. — Cette substance, qui est isomérique avec l'indigo blanc, présente l'aspect d'une poudre de couleur rose foncé.

L'indine est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, dans l'éther, assez soluble dans l'acide sulfurique concentré, et décomposable par l'action de la chaleur.

La potasse se combine facilement avec l'indine et produit un composé cristallisable, l'*indine potassée*, qui a pour formule $C^{16}H^{5}AzO,KO$.

Le brôme, en réagissant sur l'indine, donne la *bibromindine* $C^{16}H^{4}Br^{2}AzO^{2}$. La *bibromindine* est pulvérulente, d'un violet noirâtre, peu soluble dans l'alcool et l'éther (M. Erdmann).

En faisant bouillir l'indine avec l'acide azotique, on obtient une poudre

d'un rouge violacé assez vif, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, dont la composition correspond à la formule $C^{16}H^{4}(AzO^{4})AzO^{2}$, et qu'on a nommée *nitrindine*.

L'indine se prépare de la manière suivante. On triture dans un mortier de l'isatine avec une dissolution concentrée de potasse employée en quantité convenable pour former une pâte consistante. Lorsque la masse a pris une légère teinte rose, on l'additionne d'alcool en continuant la trituration, puis on la jette sur un filtre où on la lave d'abord avec de l'alcool et ensuite avec de l'eau. Le résidu est repris, à une douce chaleur, par une dissolution concentrée de potasse, qui dépose en se refroidissant des cristaux d'indine potassée. Cette combinaison, soumise à des lavages répétés et traitée par l'acide chlorhydrique, donne l'indine sous la forme d'une poudre de couleur rose. (M. Laurent.)

Chlorindine. $C^{16}H^{5}ClAzO^{2}$. — La chlorindine offre l'aspect d'une poudre colorée en violet. Cette substance est insoluble dans l'eau et l'alcool. Elle se dissout dans la potasse. On l'obtient en faisant réagir la potasse sur la chlorisathyde.

L'action de la potasse sur la bichlorisathyde donne la *bichlorindine* $C^{16}H^{4}Cl^{2}AzO^{2}$. (M. Erdmann.)

Hydrindine. Flavindine. — Sous l'influence d'une dissolution alcoolique bouillante de potasse, la combinaison d'indine et de potasse fixe de l'eau et se convertit en *hydrindine potassée* qui se dépose par le refroidissement de la liqueur.

Lorsqu'on soumet ce nouveau composé à des lavages répétés, il se dédouble en potasse et en *hydrindine*.

L'hydindrine cristallise en petits prismes courts, transparents, d'un jaune pâle, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

La dissolution alcaline d'où s'est séparée l'hydrindine potassée donne, par l'addition d'un acide, un précipité floconneux jaunâtre qui contient un corps particulier, la *flavindine*. (M. Laurent.)

L'isatine n'est pas le seul corps qui prenne naissance dans l'action de l'acide azotique sur l'indigo ; il se forme en outre un acide blanc, soluble dans l'eau, volatil, qui produit avec l'oxyde de plomb un sel soluble, et qui a été nommé *acide indigotique* ou *anilique*.

On trouve enfin dans les eaux mères de l'acide carbazotique.

ACIDE INDIGOTIQUE. $C^{14}H^4AzO^9,HO$.

C^{14}	1050,00	45,90
H^4	50,00	2,18
Az	175,00	7,65
O^9	900,00	39,34
HO	112,50	4,93
	2287,50	100,00

L'acide indigotique a reçu les noms successifs d'*acide indigotique*, *acide anilique* et *acide nitrosalicylique*.

Il cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante : sa dissolution aqueuse se colore en rouge de sang par les persels de fer. Sa saveur est âcre. L'acide azotique le décompose en acide oxalique et en acide carbazotique. Mis en contact avec de l'eau et du zinc métallique, il donne une solution rouge, d'où se déposent des flocons d'un rouge de sang.

L'hypochlorite de chaux en dissolution aqueuse et bouillante transforme l'acide indigotique en chloropicrine.

Voici les formules des principaux indigotates :

Indigotate de potasse	$KO,C^{14}H^4AzO^9$.
Indigotate d'ammoniaque	$AzH^3,HO,C^{14}H^4AzO^9$.
Indigotate de baryte	$BaO,C^{14}H^4AzO^9,4HO$.
Indigotate de plomb	$PbO,C^{14}H^4AzO^9,HO$.
Indigotate d'argent	$AgO,C^{14}H^4AzO^9$.

On obtient cet acide : 1° en introduisant de l'indigo bien pur dans un mélange bouillant de 1 partie d'acide azotique et de 10 à 15 parties d'eau ; 2° en traitant de l'acide salicylique par l'acide azotique fumant.

Ether indigotique. $C^4H^5O,C^{14}H^4AzO^9$. — **Indigotate de méthylène.** $C^2H^3O,C^{14}H^4AzO^9$. — L'éther indigotique s'obtient en traitant l'éther salicylique par l'acide azotique fumant (M. Cahours). Il cristallise en aiguilles jaunâtres. La potasse et la soude caustique dissolvent à froid l'éther indigotique : à la température de l'ébullition, les alcalis le détruisent en régénérant de l'alcool et de l'acide indigotique.

L'*indigotate de méthylène* forme des aiguilles jaunâtres, très peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à 90°, et volatiles en grande partie sans décomposition. Cet éther présente les caractères d'un acide.

Anilamide. $C^{14}H^6Az^2O^8$. — L'anilamide se produit par l'action de l'am-

moniaque sur l'indigotate de méthylène : elle se dissout facilement à froid dans l'ammoniaque, la potasse et la soude. Elle est à peine soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, et très soluble dans l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse colore en rouge-cerise les sels de peroxyde de fer. L'anilamide forme de petits cristaux jaunes, très brillants, volatils en partie sans décomposition.

ACTION DE LA POTASSE SUR L'INDIGO BLEU.

L'action d'une solution alcoolique de potasse sur l'indigo bleu produit deux acides, l'*acide anthranilique* et l'*acide chrysanilique*, qui ont été étudiés par M. Fritzsche. Si l'on traite l'indigo en poudre fine par de la potasse caustique au creuset d'argent, on obtient de l'acide salicylique. (M. Cahours.)

ACIDE ANTHRANILIQUE. $C^{14}H^{6}AzO^{3},HO$.

Cet acide a été découvert par M. Fritzsche. Il est isomérique avec la salicylamide.

L'acide anthranilique cristallise tantôt en lames brillantes, tantôt en aiguilles à quatre ou six pans ; il est incolore, très soluble dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le chauffe lentement, il se sublime sans altération ; mais si on le chauffe brusquement, il se dédouble en acide carbonique et en aniline :

$$\underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{4}}_{\text{Acide anthranilique.}} = \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Aniline.}} + 2(CO^{2}).$$

L'acide anthranilique, distillé avec de la chaux, éprouve le même dédoublement.

On produit l'acide anthranilique en traitant à chaud l'indigo par une dissolution concentrée de potasse et en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. L'indigo disparaît peu à peu ; lorsqu'il n'en reste plus que de petites quantités dans la liqueur, on y ajoute du peroxyde de manganèse jusqu'à ce qu'elle ne laisse plus déposer d'indigo bleu en se refroidissant : la masse, reprise par l'eau, est saturée par l'acide sulfurique étendu. On filtre, on neutralise la liqueur par la potasse, on évapore à siccité ; le résidu de l'évaporation est repris par l'alcool, qui ne dissout que l'anthranilate de potasse ; ce sel est traité par l'acide acétique qui sépare l'acide anthranilique.

Les anthranilates sont peu connus.

ACIDE CHRYSANILIQUE. $C^{28}H^{10}Az^{2}O^{5},HO$.

L'acide chrysanilique est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool hydraté ; il se dissout dans la potasse en lui donnant une teinte

jaune d'or. Les chrysanilates de plomb et de zinc sont insolubles et d'un beau rouge. Les acides transforment l'acide chrysanilique en acide anthranilique.

CHLORANIL. $C^{24}Cl^8O^8$.

C^{24}	1800,00	29,28
Cl^8	3545,60	57,69
O^8	800,00	13,03
	6145,60	100,00

Ce corps a été découvert par M. Erdmann dans les produits de l'action du chlore sur l'indigo. Il peut se former par l'action du chlore sur l'indigo, l'acide phénique, la salicine, le quinon et leurs dérivés.

Le chloranil est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid ; il se dissout dans l'alcool bouillant avec une couleur jaune pâle, cristallise par le refroidissement en paillettes éclatantes qui ressemblent beaucoup à l'iodure de plomb.

Le chloranil se dissout aisément à chaud dans la potasse étendue et donne un liquide pourpre qui, étant additionné d'acide chlorhydrique, dépose par le refroidissement des prismes d'un brun rougeâtre d'*acide chloranilique*.

Chauffé avec de l'ammoniaque, le chloranil se transforme en *chloranilamide*. La chloranilamide cristallise en petites aiguilles aplaties, couleur châtain, assez brillantes, solubles dans l'eau. La chloranilamide, traitée par les acides concentrés, se change en *chloranilam*.

MATIÈRES COLORANTES DES LICHENS.

ORSEILLE. — TOURNESOL.

Lorsqu'on soumet à la putréfaction, en présence de l'ammoniaque et de l'air, certains lichens des genres *Variolaria*, *Lecanora*, *Roccella*, *Evernia*, etc., on obtient des substances colorantes qui portent le nom d'*orseille* ou de *tournesol*.

La matière colorante ne préexiste pas dans les lichens ; elle se produit par l'action de l'ammoniaque sur une matière non azotée, l'*orcine*. L'orcine elle-même ne préexiste pas dans les lichens ; elle provient de la décomposition, sous l'influence des alcalis, de plusieurs principes incolores et cristallisables, tels que l'acide lécanorique, l'acide érythrique, l'acide évernique, etc., que contiennent certaines espèces de lichens.

La transformation en matières colorantes des diverses substances qui existent dans les lichens s'opère de la manière suivante dans l'industrie : on débarrasse d'abord les lichens de la terre dont ils sont souillés,

et après les avoir réduits en pâte, on les arrose avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque ou bien avec de l'urine dans laquelle on a délayé de la chaux, afin de décomposer les sels ammoniacaux fixes que l'urine contient. La masse, abandonnée au contact de l'air et humectée de temps en temps avec de l'ammoniaque, se colore peu à peu en rouge violacé, prend une odeur désagréable, et constitue, au bout de quelques semaines, l'*orseille* du commerce.

Quand, dans la préparation précédente, on remplace l'ammoniaque par un mélange de carbonate de potasse et d'ammoniaque, la masse prend d'abord une belle teinte rouge qui vire ensuite au bleu : la pâte ainsi obtenue, et épaissie par de la craie ou du plâtre, sert à préparer le *tournesol en pains*.

On a dans ces derniers temps introduit une modification importante dans la fabrication de l'orseille. Les lichens sont traités par l'eau bouillante : la substance blanche et pulvérulente qui les recouvre et qui doit donner la matière colorante se modifie et devient soluble dans l'eau ; on obtient ainsi un extrait qui est traité par un grand excès d'ammoniaque et qui se transforme en orseille par l'action de l'oxygène atmosphérique. On voit que dans cette nouvelle fabrication on n'opère que sur la partie soluble des lichens.

La proportion des substances qui se convertissent en matière colorante, dans le traitement des lichens, est très faible : elle varie de 2 1/2 à 12 pour 100. Aussi a-t-on proposé, pour éviter des frais de transport qui sont toujours considérables, de retirer ces substances sur les lieux mêmes où se récolte le lichen, en épuisant cette plante par un lait de chaux, neutralisant l'extrait par l'acide chlorhydrique, recueillant sur un filtre le précipité qui s'est formé, et le desséchant ensuite à une douce chaleur. (M. Stenhouse.)

Ce procédé présente en outre l'avantage de permettre d'apprécier la richesse des lichens par la simple pesée du précipité que forme l'acide chlorhydrique dans l'extrait provenant de l'épuisement d'un poids connu de lichens par un lait de chaux (M. Gerhardt.)

La détermination de la richesse des lichens peut encore être opérée à l'aide d'une dissolution titrée d'hypochlorite de chaux. Ce sel, versé dans l'extrait calcaire du lichen, met aussitôt en liberté les principes qui se transforment en matières colorantes et détruit ensuite ces dernières. Il est donc évident que plus il faudra employer d'hypochlorite de chaux pour décolorer l'extrait calcaire d'un poids connu de lichen, plus ce lichen pourra fournir de substances colorantes. (M. Stenhouse.)

Les composés qui proviennent des lichens ont été étudiés par MM. Robiquet, Liebig, Dumas, R. Rane, Schunck, Rochleder et Heldt, Knopp, Laurent et Gerhardt, Stenhouse, etc.

ACIDE LÉCANORIQUE. $C^{32}H^{14}O^{14},2HO$.

C^{32}	2400,00		57,14
H^{14}	175,00		4,16
O^{14}	1400,00		33,33
$(HO)^2$	225,00		5,37
	4200,00		100,00

Propriétés.

L'acide lécanorique est solide, cristallin, blanc quand il est très pur, soluble dans 250 parties d'eau bouillante, dans l'acide acétique, beaucoup plus soluble dans l'alcool et l'éther.

La dissolution alcoolique d'acide lécanorique n'est pas troublée par les dissolutions alcooliques d'acétate neutre de plomb, de bichlorure de mercure, d'azotate d'argent et de chlorure d'or. Elle se colore en rouge pourpre au contact de perchlorure de fer et donne un précipité vert-pomme lorsqu'on la mélange avec de l'acétate de cuivre dissous dans l'alcool. (M. Schunck.)

L'acide lécanorique, soumis à l'action de la chaleur, des acides ou des alcalis concentrés, se dédouble en acide carbonique et en orcine :

$$\underbrace{C^{32}H^{14}O^{14} + 2HO}_{\text{Acide lécanorique.}} = (CO^2)^4 + \underbrace{(C^{14}H^8O^4)^2}_{\text{Orcine.}}.$$

Sous l'influence de l'alcool, il se transforme à chaud en *éther lécanorique* $(C^4H^5O)^2,C^{32}H^{14}O^{14}$. Cet éther, obtenu depuis longtemps par M. Heeren en faisant bouillir l'érythrine avec de l'alcool, avait été appelé *pseudérythrine*. L'éther lécanorique est très soluble dans l'éther et dans l'alcool; sa solution est neutre au papier. Il est fusible et peut être sublimé sans décomposition. Bouilli avec les alcalis, il dégage de l'alcool et de l'orcine.

M. Schunck a produit, avec l'esprit de bois, un éther correspondant au précédent, mais plus soluble dans l'eau.

Les lécanorates, dissous dans l'eau ou l'alcool, se décomposent, à chaud, en orcine et en acide orcellique. Le *lécanorate de baryte* $(BaO)^2,C^{34}H^{14}O^{14}$ est cristallisable.

Préparation.

L'acide lécanorique s'obtient en traitant le *Lecanora parella* par l'éther; cet acide se dépose de la dissolution éthérée à l'état cristallin. On le purifie en le faisant dissoudre et cristalliser dans l'alcool.

ACIDE ÉRYTHRIQUE.

L'*acide érythrique* $C^{40}H^{22}O^{20}$ a été découvert par M. Schunck.

Propriétés.

Cet acide est blanc, cristallin, inodore, insipide, peu soluble dans l'eau (1 partie d'acide érythrique exige 240 parties d'eau bouillante pour se dissoudre), assez soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis. La dissolution ammoniacale d'acide érythrique rougit au contact de l'air ; elle précipite en blanc l'azotate d'argent.

Lorsqu'on maintient quelque temps en ébullition une dissolution d'acide érythrique saturée par la chaux ou la baryte, il se forme de la *picro-érythrine* et un acide particulier, l'*acide érythrinique*. (M. Stenhouse.)

Le perchlorure de fer fait prendre à la dissolution alcoolique d'acide érythrique une teinte d'un rouge pourpre foncé qui passe au jaune par une addition d'ammoniaque dans la liqueur. Le sous-acétate de plomb y produit un précipité qui a pour formule $(PbO)^4,C^{34}H^{15}O^{11}$.

L'acide érythrique fournit de l'orcine à la distillation sèche. Mis en ébullition avec l'alcool et l'esprit de bois, il donne naissance à deux éthers $(C^4H^5O)^2,C^{40}H^{20}O^{18}$ et $(C^2H^3O)^2,C^{40}H^{20}O^{18}$ qui sont solides et cristallisables.

L'eau bouillante convertit lentement l'acide érythrique en picro-érythrine et en acide érythrinique.

L'acide érythrique, en s'oxydant, forme deux substances nouvelles, l'*amarythrine* et la *télérythrine*. (M. Kane.)

Préparation.

On prépare l'acide érythrique : 1° en épuisant le lichen par un lait de chaux (M. Stenhouse); 2° en traitant le *Roccella Montagnei* par de l'eau bouillante. Il se produit un précipité floconneux qui, repris par l'alcool, donne une masse cristalline d'acide érythrique.

PICRO-ÉRYTHRINE. $C^{20}H^{16}O^2$.

C^{20}	1500,00	78,94
H^{16}	200,00	10,52
O^2	200,00	10,54
	1900,00	100,00

Cette substance est cristallisable, incolore, amère, peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau bouillante. Elle se dissout aussi à froid dans les alcalis en donnant une liqueur qui rougit promptement à l'air.

La dissolution aqueuse de picro-érythrine est faiblement acide ; elle précipite en blanc le sous-acétate de plomb, réduit à chaud le chlorure d'or, ainsi que l'azotate d'argent additionné d'une légère quantité d'ammoniaque et se colore en rouge pourpre au contact du perchlorure de fer.

La picro-érythrine ne s'altère pas par l'ébullition prolongée avec l'eau et ne produit pas d'éther avec l'alcool. Chauffée dans un petit tube, elle donne un sublimé cristallin d'orcine. Bouillie avec de l'eau de baryte ou de chaux, elle se transforme en orcine et en *érythroglucine*.

Pour obtenir la picro-érythrine, on fait bouillir de l'eau dans laquelle on a mis de l'acide érythrique. Cet acide se dissout lentement et la liqueur donne par l'évaporation une masse visqueuse, de couleur brune, qui, traitée par l'eau froide, laisse pour résidu de la picro-érythrine pure. (M. Schunck.)

ÉRYTHROGLUCINE. $C^8H^{10}O^8$.

C^8	600,00	39,34
H^{10}	125,00	8,19
O^8	800,00	52,47
	1525,00	100,00

Propriétés.

L'érythroglucine est cristalline, neutre au papier de tournesol, d'une saveur sucrée, et infermentescible. L'ammoniaque, le chlorure de chaux, la potasse et le carbonate de potasse sont sans action sur l'érythroglucine. Elle n'est attaquée ni par le brôme, ni par l'acide azotique froid. L'acide azotique bouillant la transforme en acide oxalique. Un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide azotique concentré la convertit en un corps nitré qui, mêlé avec du sable, détone par la percussion. Aucune dissolution métallique ne la précipite. Par la distillation sèche, l'érythroglucine produit un liquide empyreumatique accompagné d'une odeur de sucre brûlé.

Préparation.

La préparation de l'érythroglucine est très simple. On épuise le lichen par un lait de chaux, et après avoir maintenu l'extrait en ébullition pendant quelques heures au contact de l'air, on le réduit par évaporation au tiers de son volume, puis on l'abandonne à lui-même. Lorsqu'il est bien refroidi, on y fait passer un courant d'acide carbonique qui précipite la chaux, on filtre et l'on évapore à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse. Le résidu est formé d'orcine, d'érythroglucine, d'une matière colorante et d'une résine particulière. En agitant ce mélange dans un flacon avec de l'éther, on dissout l'orcine, la substance colorante et la résine : l'érythroglucine reste à l'état insoluble.

L'érythroglucine, recueillie sur un filtre, est lavée avec de l'alcool froid, exprimée fortement et dissoute ensuite dans l'alcool bouillant, qui la dépose en gros cristaux par le refroidissement. On achève de la purifier par des cristallisations réitérées dans l'alcool. (M. STENHOUSE.)

AMARYTHRINE. — TÉLÉRYTHRINE.

L'amarythrine a une saveur douce et amère. Elle est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Elle se change, par l'exposition à l'air, en *télérythrine*, qui est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther. La télérythrine est cristalline, neutre aux papiers réactifs ; elle se combine avec les oxydes métalliques. Par l'ammoniaque, elle devient d'un rouge vineux foncé.

ACIDE ORSELLIQUE.

ACIDE ALPHA-ORSELLIQUE. — ACIDE ALPHA-ORSELLINIQUE. — ACIDE BÊTA-ORSELLIQUE.

L'*acide alpha-orsellique* $C^{32}H^{14}O^{14}$ s'extrait d'une variété de *Roccella tinctoria* venant de l'Amérique du Sud. Pour l'obtenir, on coupe le lichen en petits morceaux et on le fait macérer dans une grande quantité d'eau, avec de la chaux éteinte. Le mélange est ensuite agité et abandonné à lui-même. La liqueur étant décantée, on épuise le résidu par une nouvelle quantité de lait de chaux ; le sel de chaux ainsi obtenu est décomposé par l'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide alpha-orsellique sous forme d'un dépôt gélatineux qu'on purifie ensuite en le décolorant par le charbon animal et en le faisant cristalliser dans l'alcool. Cet acide est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et l'éther. Il forme avec les alcalis et les terres alcalines des sels cristallisables. Sa réaction la plus caractéristique consiste dans la coloration rouge foncée qui apparaît instantanément lorsqu'on le traite par une solution de chlorure de chaux. Cette coloration passe rapidement au brun et disparaît ensuite.

Une solution d'acide alpha-orsellique dans l'ammoniaque, exposée à l'air, prend une belle teinte rouge qui se fonce de plus en plus et devient violette. Par la distillation sèche, l'acide alpha-orsellique donne une huile empyreumatique et de l'orcine.

En neutralisant l'acide alpha-orsellique par de la chaux ou de la baryte, et faisant bouillir la liqueur jusqu'à ce que l'acide soit entièrement dissous, il se dégage de l'acide carbonique et l'on obtient un nouvel acide, l'*acide alpha-orsellinique* $C^{16}H^{8}O^{8}$, qui cristallise en prismes d'une saveur amère, plus solubles dans l'eau que ceux d'acide alpha-orsellique,

très solubles dans l'alcool : leur solution aqueuse donne de l'acide carbonique et de l'orcine lorsqu'on la fait bouillir. Le perchlorure de fer la colore en rouge pourpre.

L'acide alpha-orsellinique produit avec les bases des sels solubles. L'alpha-orsellinate de baryte a pour formule : $BaO,C^{16}H^{7}O^{7}$.

M. Stenhouse a obtenu l'*éther orsellinique* $C^{4}H^{5}O,C^{16}H^{7}O^{7}$ par l'éthérification de l'acide orsellinique.

L'*orsellate de méthylène*, ou éther alpha-orsellinique de l'esprit de bois, est solide, cristallisable, soluble dans l'eau et volatil sans altération. On le prépare directement en traitant l'alcool méthylique par l'acide alpha-orsellinique.

Acide bêta-orsellique. — On retire cette substance du *Roccella tinctoria* provenant du cap de Bonne-Espérance. L'acide bêta-orsellique $C^{34}H^{16}O^{15}$ est soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

ROCCELLINE. $C^{18}H^{8}O^{7}$.

C^{18}	1350,00	62,79
H^{8}	100,00	4,65
O^{7}	700,00	32,56
	2150,00	100,00

La roccelline se trouve dans le résidu épuisé par l'eau bouillante qui a servi à la préparation de l'acide bêta-orsellique. Elle est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther ; elle possède les caractères d'un acide faible. Le chlorure de chaux lui communique une teinte d'un vert jaunâtre. L'acide azotique la convertit à chaud en acide oxalique.

ACIDE ÉVERNIQUE.

M. Stenhouse a retiré de l'*Evernia Prunastri* deux acides, l'*acide évernique* et l'*acide usnique*.

Propriétés.

L'*acide évernique* $C^{36}H^{16}O^{14}$ est insoluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Par la distillation sèche, il donne une huile empyreumatique et de l'orcine qui se sublime.

L'acide évernique, dissous dans un léger excès de potasse et soumis à l'ébullition, donne un nouvel acide qui a reçu le nom d'*acide éverninique* $C^{18}H^{10}O^{8}$. L'acide éverninique est inodore, insipide, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa dissolution ammoniacale ne se colore pas à l'air : l'*éther éverninique* $C^{4}H^{5}O,C^{18}H^{9}O^{7}$ se prépare en faisant bouillir de l'alcool dans lequel on a ajouté de l'acide évernique. Cet éther est solide, cristalli-

sable, inodore, incolore, très soluble dans l'alcool, l'éther, la potasse, et insoluble dans l'eau. Il fond à 56°. (M. Stenhouse.)

Les *évernates de potasse et de baryte* sont cristallisables, solubles dans l'eau et l'alcool étendu.

Préparation.

Pour obtenir l'acide évernique, on épuise le lichen (*Evernia Prunastri*) par un lait de chaux, et après avoir neutralisé l'extrait calcaire par l'acide chlorhydrique, on reprend à une douce chaleur par l'alcool très étendu le précipité jaune qui s'est formé. La dissolution alcoolique dépose en se refroidissant des cristaux jaunes d'acide évernique. On purifie cet acide en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool étendu.

ORCINE. $C^{14}H^8O^4,2HO$.

C^{14}	1050,00	59,15
H^8	100,00	5,63
O^4	400,00	22,53
$(HO)^2$	225,00	12,69
	1775,00	100,00

Propriétés.

L'orcine est isomérique avec la saligénine; elle cristallise en gros prismes quadrangulaires réguliers, légèrement jaunâtres, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle entre en fusion à 100° en perdant son eau de cristallisation, et distille à 287°. La densité de sa vapeur est égale à 5,7 (M. Dumas).

La dissolution de l'orcine est précipitée en rouge foncé, tirant sur le noir, par le perchlorure de fer. Elle réduit à chaud le chlorure d'or et l'azotate d'argent additionné d'une petite quantité d'ammoniaque.

L'acide azotique bouillant résinifie d'abord l'orcine, puis la convertit en acide oxalique.

Sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, l'orcine se transforme en une matière brune fort peu connue.

L'hypochlorite de chaux en dissolution aqueuse colore l'orcine en violet foncé; cette teinte brunit lentement et passe ensuite au jaune.

Le chlore agit sur l'orcine et produit un composé cristallisable, fusible à 59°, volatil en partie, rougissant le tournesol et se dissolvant dans les alcalis (Schunck). Le brôme donne avec l'orcine un composé bromé, la *bromorcine* $C^{14}H^5Br^3O^4$, cristallisable en aiguilles soyeuses. La bromorcine se dissout dans la potasse en se colorant en brun violacé très foncé. La bromorcine est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle est très fusible et se décompose à la distillation en donnant de l'acide bromhydrique et laissant beaucoup de charbon.

(MM. Laurent et Gerhardt.)

Lorsqu'on expose l'orcine à l'action de l'ammoniaque et de l'oxygène, elle se change en une matière colorante appelée *orcéine* $C^{14}H^{2}AzO^{6}$.

L'orcine s'unit avec l'oxyde de plomb et produit un composé qui a pour formule : $(PbO)^{5},C^{14}H^{8}O^{4}$.

Préparation.

Pour préparer l'orcine, on fait bouillir l'acide lécanorique avec un excès d'eau de baryte qui le transforme en orcine et en acide carbonique. L'excès de baryte étant ensuite précipité par l'acide carbonique, on évapore la liqueur à cristallisation. L'orcine qui se dépose en premier lieu est toujours colorée ; on la purifie en la faisant bouillir avec de l'alumine et de l'oxyde de fer.

ORCÉINE. $C^{14}H^{2}AzO^{6}$.

C^{14}	1050,00	56,75
H^{2}	25,00	1,35
Az	175,00	9,45
O^{6}	600,00	32,45
	1850,00	100,00

Propriétés.

L'orcéine est incristallisable ; elle se dissout dans les alcalis fixes en produisant une couleur rouge violacée ; sa dissolution dans l'ammoniaque est d'une couleur pensée très riche. Les acides séparent l'orcéine de sa combinaison avec les alcalis ; elle est très soluble dans l'alcool, qu'elle colore en rouge écarlate. Le sulfhydrate d'ammoniaque détruit la couleur de la dissolution ammoniacale ou alcaline d'orcéine, et donne un liquide brun noirâtre qui redevient rouge à l'air.

Lorsqu'après avoir ajouté un faible excès d'acide chlorhydrique dans une dissolution ammoniacale d'orcéine, on y plonge une lame de zinc, la liqueur se décolore parfaitement et laisse déposer, par l'addition d'une certaine quantité d'ammoniaque, une poudre blanche (*leucorcéine*) qui prend bientôt au contact de l'air une teinte d'un rouge pourpre foncé. (M. Kane.)

L'orcéine, mise en contact avec le chlore, donne la *chlororcéine*, qui est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau ammoniacale qu'elle colore en brun.

Préparation.

On prépare l'orcéine de la manière suivante. Une petite capsule remplie d'orcine en poudre étant disposée au-dessus d'un vase qui contient de l'ammoniaque concentrée, on recouvre le tout d'une cloche et on l'abandonne à lui-même. La transformation s'opère dans l'espace de vingt-quatre heures environ. Il suffit alors d'enlever au bout de ce temps le

contenu de la capsule, de le dissoudre dans l'eau et de verser dans la dissolution de l'acide chlorhydrique qui précipite l'orcéine sous forme de flocons rouges.

ACIDE USNIQUE. $C^{38}H^{17}O^{14}$. — BÊTA-ORCINE. $C^{38}H^{24}O^{10}$.

L'acide usnique provient du traitement par l'éther de différentes espèces d'*Usnea*. Il forme des cristaux prismatiques d'une couleur jaune de soufre, fusibles à 200° en un liquide jaune transparent, résinoïde. Ces cristaux sont cassants et produisent par la pulvérisation une poudre électrique. L'acide usnique est très soluble dans l'éther bouillant, à peine soluble dans l'alcool, soluble dans l'essence de térébenthine bouillante. Les sels neutres hydratés que cet acide forme avec les alcalis sont incolores, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool; les autres usnates sont insolubles.

Voici les formules des usnates les mieux connus :

$$KO,C^{38}H^{16}O^{13},$$
$$BaO,C^{38}H^{16}O^{13},$$
$$CuO,C^{38}H^{16}O^{13}.$$

Lorsqu'on soumet l'acide usnique à la distillation sèche, on obtient des cristaux jaunes, et une liqueur brune, résineuse, qui passe dans le récipient. Cette liqueur, traitée par l'eau bouillante, donne une nouvelle quantité d'une substance identique avec les cristaux qui se sont sublimés. On purifie les cristaux par l'expression entre des feuilles de papier. Ils constituent la *bêta-orcine* $C^{38}H^{24}O^{10}$ (M. Stenhouse).

La bêta-orcine se distingue de l'orcine ordinaire par la forme de ses cristaux, qui sont des prismes terminés par des pyramides tronquées elles-mêmes par de nombreuses facettes. Elle n'est pas aussi soluble dans l'eau froide que l'orcine ordinaire; elle est soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther.

La bêta-orcine est neutre aux papiers réactifs; sa saveur est légèrement sucrée; elle se sublime sans laisser de résidu. Avec l'ammoniaque, la bêta-orcine se colore promptement en rouge de sang. La bêta-orcine forme, avec la potasse caustique ou le carbonate de potasse, une matière colorante pourpre d'une teinte très riche; elle précipite en blanc le sous-acétate de plomb. Le chlorure de chaux produit, avec la bêta-orcine, une coloration d'un rouge de sang, tandis que l'orcine ordinaire donne une coloration d'un rouge violet. A 100°, les cristaux de bêta-orcine perdent de l'eau sans se fondre.

ACIDE ÉRYTHROLÉIQUE. — AZO-ÉRYTHRINE.

L'orseille du commerce contient, outre l'orcéine, deux autres matières, l'*acide érythroléique* et l'*azo-érythrine*.

L'azo-érythrine est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther : soluble dans les alcalis, qu'elle colore en rouge vineux.

L'acide érythroléique est soluble dans l'alcool et dans l'éther, presque insoluble dans l'eau, soluble dans les liqueurs alcalines : il est d'une couleur pourpre. (M. Kane.)

ACIDE CÉTRARIQUE. — ACIDE LICHENSTÉARIQUE.

MM. Knop et Schnedermann ont trouvé deux acides particuliers dans le lichen d'Islande.

L'*acide cétrarique* $C^{34}H^{16}O^{15}$ se présente en aiguilles extrêmement ténues, d'un blanc éclatant, d'une saveur franchement amère, presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et très solubles dans l'alcool bouillant.

L'*acide lichenstéarique* $C^{29}H^{25}O^{6}$ est un acide gras inodore, d'une saveur âcre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Il fond à 120° et donne une huile limpide qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline.

Pour obtenir ces deux acides, on traite pendant quinze minutes environ le lichen d'Islande par un mélange bouillant d'alcool concentré et de carbonate de potasse (15 grammes de carbonate par chaque kilogramme d'alcool). Il se forme du cétrarate et du lichenstéarate de potasse qui sont solubles dans l'alcool. La liqueur, étant filtrée et additionnée d'acide chlorhydrique, laisse déposer de l'acide lichenstéarique, de l'acide cétrarique et une matière verte peu connue. En traitant ce mélange par 8 à 10 fois son poids d'alcool étendu et bouillant, on enlève la presque totalité de l'acide lichenstéarique qui se dépose, par le refroidissement de la dissolution, sous la forme de tables quadrangulaires obliques. On purifie l'acide lichenstéarique en le faisant cristalliser d'abord dans l'huile de naphte et ensuite dans l'alcool.

L'acide cétrarique compose en majeure partie le résidu insoluble dans l'alcool faible qui a servi à extraire l'acide lichenstéarique. Pour isoler l'acide cétrarique, il faut laver plusieurs fois ce résidu avec de l'éther dans lequel on a ajouté une huile essentielle qui enlève de la matière verte; on le fait ensuite bouillir avec de l'alcool concentré : l'acide cétrarique se dissout et cristallise par le refroidissement de l'alcool en aiguilles fines et ténues. On décolore ces cristaux par le noir animal, puis on achève de les purifier en les reprenant par la potasse : les substances

étrangères avec lesquelles ils sont mélangés ne se dissolvent pas dans cette base. Le sel de potasse, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne l'acide cétrarique.

TOURNESOL.

Le tournesol, qui est employé par les chimistes pour constater la présence des acides et des bases, se forme, comme nous l'avons dit, dans l'action de l'oxygène et de l'ammoniaque sur les lichens. Les corps qui se trouvent dans le tournesol paraissent résulter d'une action prolongée de l'oxygène et de l'ammoniaque sur l'orcine; car on n'y retrouve plus d'acides lécanorique et érythrique, ni même d'orcéine.

M. R. Kane, qui a publié un travail fort étendu sur les matières colorantes que l'on peut extraire du tournesol, admet que le tournesol en pain contient les matières colorantes suivantes :

Azolitmine.	$C^{18}H^{10}AzO^{10}$.
Spaniolitmine.	$C^{18}H^{7}O^{16}$.
Érythroléine	$C^{26}H^{22}O^{4}$.
Érythrolitmine	$C^{28}H^{23}O^{18}$.

L'*azolitmine* constitue en grande partie le tournesol ; elle est azotée.

Pour isoler ces diverses substances, on épuise le tournesol du commerce par l'eau bouillante ; la liqueur bleue, ainsi obtenue, renferme la *spaniolitmine* et une très petite quantité d'*azolitmine*. Le résidu insoluble est délayé dans l'eau et traité par l'acide chlorhydrique en faible excès. Il se produit alors des flocons d'un beau rouge qu'on lave et qu'on dessèche soigneusement. Ces flocons sont mis ensuite en ébullition avec de l'alcool qu'on renouvelle jusqu'à ce que cet agent ait enlevé toutes les parties qu'il peut dissoudre. On évapore à sec les extraits alcooliques et l'on fait digérer le nouveau résidu avec de l'éther bouillant. Ce dissolvant enlève l'*érythroléine*. L'*érythrolitmine* reste à l'état insoluble. Le corps qui a résisté en grande partie à l'action de l'eau, complétement à celles de l'alcool et de l'éther, est l'*azolitmine*. (M. R. Kane.)

Les substances que l'on extrait du tournesol sont rouges, mais elles bleuissent sous l'influence des alcalis, de la chaux, de l'ammoniaque, etc. Lorsqu'on sature ces bases par un acide, les matières colorantes reprennent leur couleur rouge naturelle.

Le tournesol a été soumis récemment à une nouvelle analyse : en employant des procédés différents de ceux de M. R. Kane, on a pu retirer du tournesol des corps nouveaux.

Les pains de tournesol réduits en poudre sont épuisés par l'eau. On traite par le résidu une dissolution bouillante de potasse ou de soude caustique,

et après avoir réuni dans un même vase les extraits ainsi obtenus, on y ajoute de l'acétate de plomb dissous. La liqueur se décolore entièrement et il se forme un précipité bleu. On lave ce précipité par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage commencent à prendre une teinte bleuâtre et on le met en suspension dans de l'eau où l'on fait passer à refus un courant d'hydrogène sulfuré. Le mélange est ensuite exposé au contact de l'air afin que l'excès d'acide sulfhydrique se dégage, puis jeté sur un filtre qui retient le sulfure de plomb et les matières colorantes. La propriété que présentent ces dernières de se dissoudre dans l'ammoniaque permet de les séparer du sulfure métallique. En traitant la masse par de l'eau ammoniacale et additionnant la solution d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, on obtient de nombreux flocons rouges qu'on recueille sur un filtre. La liqueur filtrée ne renferme plus qu'une matière colorante brune qui n'existe qu'en fort petite quantité dans le tournesol. Les flocons rouges épuisés par l'éther cèdent à ce dissolvant un corps cristallin d'un rouge éclatant. La partie insoluble dans l'éther cède à l'alcool un produit d'un rouge pourpre à reflets dorés : c'est la matière colorante la plus abondante dans le tournesol. Le résidu qui ne s'est dissous ni dans l'eau, ni dans l'alcool, ni dans l'éther, est formé par une substance soluble dans les alcalis et précipitable de ses dissolutions alcalines par les acides. (M. Gélis.)

On donne le nom de *tournesol en drapeaux* à des lambeaux de toile qui sont imprégnés d'une matière colorante bleue qu'on obtient au moyen de la morelle. Cette matière colorante est tout à fait distincte de celle obtenue avec les lichens ; elle rougit bien par les acides, mais n'est pas ramenée au bleu par l'ammoniaque.

MATIÈRE COLORANTE DU BOIS DE CAMPÊCHE.

HÉMATINE, OU HÉMATOXYLINE. $C^{16}H^{7}O^{6}$.

C^{16}	1200,00	63,57
H^{7}	87,50	4,63
O^{6}	600,00	31,80
	1887,50	100,00

L'hématine, matière colorante du bois de Campêche, découverte par M. Chevreul, a été examinée récemment par M. O.-I. Erdmann.

Propriétés.

L'hématine est soluble dans l'alcool et l'éther. Si on l'expose à l'action de la lumière solaire dans un vase de verre fermé, elle se colore en rouge

du côté tourné vers la lumière, surtout lorsqu'elle est à l'état pulvérulent. L'hématine donne de belles couleurs sous l'influence simultanée des bases énergiques, surtout des alcalis et de l'oxygène de l'air. La saveur de l'hématine est légèrement sucrée. Cette matière ne se dissout que lentement dans l'eau froide; elle se dissout en très grande quantité dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en prismes tétraèdres rectangulaires.

La baryte précipite l'hématine de sa dissolution et donne un précipité blanc bleuâtre qui passe au violet, puis au brun par le contact de l'air. L'acétate de plomb forme avec l'hématine un précipité blanc qui, par le contact de l'air, se colore rapidement en bleu. En traitant l'hématate de plomb par de l'acide sulfhydrique, on obtient de l'hématine qui est presque incolore. Les acides, à l'exception de ceux qui sont doués d'un pouvoir oxydant énergique, n'exercent que peu d'action sur cette substance. L'acide sulfurique étendu produit une couleur rouge jaunâtre qui devient jaune par l'addition de l'eau. L'acide chlorhydrique colore la liqueur en rouge pourpre. L'acide azotique très étendu rougit la dissolution d'hématine. S'il est concentré, il décompose la matière colorante et produit de l'acide oxalique.

Lorsque l'hématine est soumise à l'influence simultanée de l'ammoniaque et de l'oxygène, elle se convertit en un corps qui a été nommé *hématéine* et qui a pour formule $C^{16}H^{6}O^{6}$. L'hématine, en se transformant en hématéine, perd donc simplement 1 équivalent d'hydrogène.

L'hématéine est cristalline, d'un noir violacé, à reflets métalliques; elle colore l'eau en pourpre très foncé; l'acide acétique la précipite de sa dissolution aqueuse; l'acide sulfhydrique la ramène à l'état d'hématine. L'hématéine se dissout dans l'alcool en donnant une liqueur colorée en brun rouge; elle est soluble en petite quantité dans l'éther, et colore ce liquide en jaune de succin.

L'hématéine produit, avec l'ammoniaque, une combinaison (hématéate d'ammoniaque) très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, qui se décompose à 100° en dégageant de l'ammoniaque.

Pour se procurer l'hématéine, il faut dissoudre à froid de l'hématine dans l'ammoniaque et abandonner la liqueur au contact de l'air. Il se dépose bientôt des cristaux d'*hématéate d'ammoniaque*, qu'on lave à l'eau froide, et qu'on décompose ensuite par l'acide acétique étendu.

Préparation.

On obtient l'hématine en traitant le bois de Campêche par l'eau et en agitant l'extrait aqueux avec de l'alcool ou de l'éther qui enlève l'hématine.

1 kilogramme d'extrait aqueux de bois de Campêche donne environ

125 grammes d'hématine cristallisée $C^{16}H^{7}O^{6},3HO$. Cette substance, en se desséchant, devient $C^{16}H^{7}O^{6},HO$ et $C^{16}H^{7}O^{6}$.

MATIÈRES COLORANTES DE LA GARANCE.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur le nombre des matières colorantes qu'on peut extraire de la garance. Quelques-uns pensent que les différentes teintes que présente la garance proviennent de la modification d'un même principe ; les autres admettent, au contraire, dans la garance, l'existence de plusieurs matières colorantes différentes.

Dans un travail remarquable publié sur le développement de la garance, M. Decaisne a démontré que tant que la racine de garance n'est pas séparée de la tige, elle ne contient pas de matière colorante rouge, mais elle est remplie d'un liquide jaunâtre qui est d'autant plus foncé et d'autant plus abondant que l'âge de la plante est plus avancé ; mais dès que la racine est coupée, le liquide se trouvant soumis à l'influence de l'air, se trouble, devient granuleux et se colore en rouge. Cette observation intéressante semble démontrer que toutes les substances que l'on extrait de la garance ne préexistent réellement pas dans cette racine, mais qu'elles résultent de l'oxydation d'une substance première qui est jaune.

Parmi les chimistes qui se sont occupés de l'étude chimique de la garance, nous citerons particulièrement MM. Kuhlmann, Robiquet, Colin, Gaultier de Claubry, Persoz, Girardin, Runge et Schiel.

M. Kuhlmann a extrait de la garance une matière colorante jaune qu'il a appelée *xanthine*. Cette substance est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. Les alcalis la font passer au rouge-citron, et les acides au rouge orangé. Elle teint le coton mordancé en orangé, tandis que l'alizarine le teint en bleuâtre; sa saveur est sucrée, puis amère. Les sels métalliques ne précipitent pas sa dissolution; elle forme avec les oxydes métalliques des laques rouges ou roses d'un grand éclat. La xanthine se trouve dans l'extrait alcoolique de la garance.

M. Schiel a retiré de la garance deux principes colorants, l'un *pourpre*, auquel il donne la formule $C^{28}H^{10}O^{15}$; l'autre *rouge*, qu'il représente par $C^{28}H^{9}O^{9}$. Le principe pourpre, ou *purpurine*, ressemble beaucoup à l'alizarine; il est cependant un peu plus rouge que cette dernière substance ; il est plus soluble dans l'eau que l'alizarine et produit une dissolution rougeâtre; il est à peine soluble dans l'éther. La purpurine est colorée en rouge groseille par la potasse, la soude et l'ammoniaque : ces dissolutions sont précipitées par la strontiane, la baryte et la chaux. Cette matière colorante se dissout dans l'acide sulfurique et produit une liqueur rouge que l'eau précipite. Une dissolution aqueuse d'alun dissout facilement la

purpurine et se colore en rouge rosé d'une belle nuance : la purpurine fond à 225° et se volatilise ensuite en produisant des cristaux rouges qui ont pour formule $C^7H^4O^4$. On prépare cette matière colorante en épuisant d'abord la garance par une dissolution d'alun qui dissout la purpurine : la liqueur, traitée par l'acide sulfurique, laisse précipiter de la purpurine que l'on dissout dans l'alcool pour la faire cristalliser. Cette matière colorante donne, avec les tissus mordancés, des teintes virant au rose et qui sont plus brillantes que celles obtenues avec l'alizarine. Le principe rouge se trouve dans le précipité brun que la décoction chaude de la racine donne en se refroidissant : il est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; avec la potasse, il donne une dissolution violette ; l'ammoniaque et les carbonates alcalins le colorent en rouge ; il se sublime vers 225° et donne des cristaux d'un beau jaune rouge, volatils, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

D'après M. Schunck, la racine de garance contiendrait sept substances différentes, qui sont deux matières colorantes, l'*alizarine* et la *rubiacine ;* un principe amer, la *rubiane ;* deux résines, de l'acide pectique, et une substance brune qui est probablement un produit d'oxydation.

La rubiane est, selon M. Schunck, le principe qui, dans la garance, se dédouble, sous l'influence des acides, des alcalis ou des ferments, en sucre incristallisable et en matières colorantes.

Pour isoler les matières colorantes de la garance, M. Schunck réduit en poudre grossière les racines nouvellement récoltées. Il les fait bouillir avec de l'eau pendant plusieurs heures, et il filtre la liqueur bouillante. Cette liqueur a une couleur brun foncé et donne par les acides un précipité brun qui, après avoir été purifié de l'excès d'acide par des lavages à l'eau, renferme toute la matière colorante de la dissolution. Ce précipité brun, épuisé par l'eau bouillante, lui abandonne l'alizarine, la rubiane, l'acide pectique et une petite quantité de résine ; le résidu contient la rubiacine, la plus grande partie des résines, ainsi que la substance brun foncé. Si l'on filtre la dissolution bouillante à travers une toile, l'alizarine, mêlée d'un peu de résine, se sépare en flocons d'un rouge sale.

M. Schunck préfère, pour l'extraction des principes colorants de la garance, le traitement par l'eau bouillante à celui par les alcalis. Pour séparer l'alizarine de la rubiacine, il emploie le procédé suivant. Après avoir lavé le précipité brun foncé obtenu par l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique sur la décoction bouillante de garance, on le fait bouillir dans l'alcool et on le filtre bouillant. La solution alcoolique ainsi obtenue est d'un brun foncé ; le résidu est pourpre et floconneux. On continue à le traiter par l'alcool bouillant, jusqu'à ce que le liquide filtré ne présente plus qu'une couleur légèrement jaune ; par le refroidissement, il se sépare une poudre d'un brun foncé qui n'est autre

chose que l'une des deux résines. En chauffant de nouveau à l'ébullition, et en ajoutant de l'hydrate d'alumine, on sépare l'alizarine, la rubiane, la rubiacine et une partie des résines ; l'alumine ainsi colorée est lavée convenablement avec de l'alcool, puis traitée par une dissolution concentrée et bouillante de carbonate de potasse.

On déplace ainsi toutes les substances fixées sur l'alumine, à l'exception de l'alizarine. La laque qui reste est colorée en rouge foncé. L'acide chlorhydrique bouillant la décompose, en laissant pour résidu une poudre cristalline, qui est de l'alizarine ; on lave cette substance sur un filtre, et on la fait dissoudre dans l'alcool, qui l'abandonne en cristaux rouges brillants. La dissolution potassique qui renferme la rubiacine et les autres substances est d'une couleur rouge foncé. On précipite la liqueur par l'acide chlorhydrique, et on lave le précipité à l'eau froide. Dès que l'acide chlorhydrique est éliminé, la rubiane commence à se dissoudre, et peut ainsi être séparée du précipité.

La partie du précipité qui ne s'est pas dissoute est réunie au liquide alcoolique, d'où l'on a séparé, au moyen de l'hydrate d'alumine, l'alizarine et les autres substances. On a ainsi la rubiacine mélangée avec les deux résines. Pour séparer la rubiacine, M. Schunck conseille de transformer partiellement, par l'action de l'azotate de peroxyde de fer, la rubiacine en rubiacate de fer, qui reste dissous : l'une des résines se combine aussi avec le peroxyde de fer et se dissout, mais l'autre reste à l'état insoluble. L'acide chlorhydrique sépare de la liqueur l'*acide rubiacique*, la rubiacine et la résine. On lave le résidu avec de l'eau et on le traite par l'alcool bouillant qui dissout la rubiacine : cette dernière substance se précipite en poudre cristalline d'un jaune-citron.

Suivant M. Rochleder, la rubiane est un mélange, et la garance contient un acide cristallisable, l'*acide rubérythrique*, qui seul peut se dédoubler en alizarine et en sucre incristallisable.

Pour isoler les matières colorantes de la garance, M. H. Debus épuise la racine par de l'eau bouillante, soumet la décoction à l'ébullition avec un excès d'oxyde de plomb hydraté. Les matières colorantes forment avec cet oxyde des combinaisons insolubles et colorées en rouge brun. Le dépôt recueilli est lavé et décomposé à chaud par l'acide sulfurique faible. Les matières colorantes, peu solubles dans l'eau, se précipitent avec le sulfate de plomb. On fait bouillir le précipité avec de l'alcool, qui dissout la plus grande partie des matières colorantes, puis on agite la dissolution alcoolique avec de l'oxyde de zinc calciné. Plusieurs matières colorantes se précipitent en combinaison avec l'oxyde de zinc, tandis que les autres restent en dissolution.

M. H. Debus a examiné seulement les matières colorantes combinées avec l'oxyde de zinc. La combinaison zincique, chauffée avec de l'acide sulfurique faible, laisse pour résidu un mélange de deux matières colo-

rantes solubles toutes les deux dans une dissolution bouillante d'alun, mais dont l'une se précipite par le refroidissement, tandis que l'autre reste en dissolution : la première constitue l'*acide lizarique ;* la seconde est l'*acide oxylizarique*.

ALIZARINE. $C^{30}H^{8}O^{8}$.

C^{30}	2250,00	71,42
H^{8}	100,00	3,17
O^{8}	800,00	25,41
	3150,00	100,00

L'alizarine a été découverte par MM. Robiquet et Colin.

Propriétés.

Cette substance est inodore, insipide, complétement neutre ; elle se sublime sans résidu ; elle est peu soluble dans l'eau bouillante, beaucoup moins dans l'eau froide. Sa dissolution aqueuse est rosée ; elle se dissout dans l'éther qu'elle colore en jaune d'or ; la présence des acides la rend complétement insoluble. L'alizarine est colorée en pensée par la potasse, l'ammoniaque, les carbonates alcalins. Elle forme avec la baryte et la chaux des composés d'un beau rouge pourpre. Elle s'unit aux tissus mordancés et produit toutes les teintes de la garance. Quand on fait passer un courant de chlore dans de l'eau contenant de l'alizarine en suspension, cette substance devient jaune et alors elle se dissout dans les alcalis sans se colorer. L'acide azotique faible décompose l'alizarine par l'ébullition ; la dissolution contient un acide nouveau, l'*acide alizarique*, qui se forme également lorsqu'on fait bouillir l'alizarine avec de l'azotate ou du perchlorure de fer (M. Schunck). D'après M. Gerhardt, l'acide alizarique est identique avec l'acide phtalique.

L'acide alizarique se décompose par la distillation sèche en un nouvel acide que M. Schunck a appelé *acide pyro-alizarique*, et que M. Gerhardt considère comme de l'acide phtalique anhydre. Le chlore ne décompose pas l'acide alizarique. L'acide alizarique, chauffé avec de l'acide sulfurique, se dissout et laisse dégager des vapeurs qui déposent des aiguilles d'acide pyro-alizarique.

La dissolution aqueuse d'acide alizarique précipite le perchlorure de fer en jaune et l'acétate de plomb en blanc. L'acide alizarique, distillé avec de la chaux vive, laisse dégager une huile odorante qui se solidifie au bout de quelque temps.

Les *alizarates* sont presque tous solubles dans l'eau.

Préparation.

On peut préparer l'alizarine par deux procédés qui sont basés sur la grande stabilité de cette matière colorante. On mêle la garance en poudre avec son poids d'acide sulfurique qui détruit et charbonne les matières organiques contenues dans la garance sans altérer l'alizarine; on soumet le résidu, que l'on nomme *charbon sulfurique*, au lavage à l'eau froide pour enlever l'acide sulfurique ; on le traite ensuite par l'alcool froid qui dissout les corps gras : l'alcool bouillant dissout l'alizarine qui cristallise en longues aiguilles jaunes par le refroidissement. On peut aussi, pour préparer l'alizarine, soumettre à la distillation le charbon sulfurique lavé et desséché; l'alizarine se sublime en belles aiguilles brillantes qui rappellent par leur couleur le plomb chromaté natif.

RUBIACINE.

La rubiacine cristallise en tables rougeâtres peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool : elle forme avec les bases alcalines des combinaisons solubles; les autres sels sont insolubles. Elle résiste à l'action de l'acide sulfurique, même bouillant.

ACIDE RUBIACIQUE.

L'acide rubiacique se produit en traitant la rubiacine par l'azotate de peroxyde de fer. Il est peu soluble dans l'eau chaude, qu'il colore en jaune; sa dissolution dans l'alcool bouillant est précipitée par l'eau qui en sépare l'acide rubiacique en petits cristaux. Chauffé dans un tube, il fond d'abord et donne ensuite des vapeurs qui se condensent en un corps huileux qui se solidifie sans devenir cristallin. L'acide sulfurique dissout l'acide rubiacique sans l'altérer. L'acide azotique le décompose. Le chromate de potasse et l'acide sulfurique ne le décomposent pas même à l'ébullition. L'acide rubiacique se dissout dans le perchlorure de fer qu'il colore en rouge. Il ne colore que faiblement les étoffes mordancées.

RUBIANE.

La rubiane est amorphe, brillante, très dure, de couleur brune, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle fond à 130° et se décompose au-dessus de cette température en produisant de l'alizarine. Elle forme avec l'oxyde de plomb un composé insoluble.

L'acide azotique concentré attaque à chaud la rubiane et la convertit en acide phtalique. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en rouge.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique

étendus, la rubiane donne du sucre incristallisable et quatre substances nouvelles :

L'alizarine	»
La rubianine	$C^{28}H^{17}O^{13}$ (à 100°).
La rubirétine.	$C^{14}H^{6}O^{4}$.
La vérantine	$C^{14}H^{5}O^{5}$.

La potasse, l'ammoniaque, la baryte et la chaux, colorent la rubiane en rouge de sang. La magnésie, l'alumine, le peroxyde de fer et l'oxyde de cuivre la précipitent de sa dissolution aqueuse.

Lorsqu'on fait bouillir de la rubiane avec une dissolution de soude, il se précipite une poudre d'un rouge foncé qui est insoluble dans la soude caustique. La liqueur alcaline surnageante, étant neutralisée par un acide, dépose des flocons bruns formés par un mélange d'alizarine, de rubirétine, de vérantine, avec une substance particulière, la *rubiadine*.

La garance, traitée par l'eau à 38°, abandonne un ferment (*érythrozyme*) qui convertit rapidement la rubiane en un mélange de diverses matières peu connues (*rubiafine*, *rubiagine*, *rubiadipine*). La rubiafine, soumise à l'action des sels de peroxyde de fer, donne la *rubiacine* et l'*acide rubiacique*.

Au contact de l'émulsine, la rubiane se change en alizarine.

(M. Schunck.)

ACIDE RUBÉRYTHRIQUE. $C^{72}H^{40}O^{40}$.

C^{72}	5400,00	. . . . .	54,54
H^{40}	500,00	. . . . .	5,05
O^{40}	4000,00	. . . . .	40,41
	9900,00		100,00

Propriétés.

L'acide rubérythrique est cristallin, de couleur jaune, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther.

Les alcalis dissolvent à froid l'acide rubérythrique en prenant une teinte d'un rouge de sang; la dissolution, portée à l'ébullition et neutralisée ensuite par un acide, dépose de l'alizarine.

L'eau de baryte et le sous-acétate de plomb précipitent en rouge l'acide rubérythrique. L'alun forme avec cet acide une laque de couleur vermillon.

L'acide chlorhydrique étendu et bouillant dédouble l'acide rubérythrique en alizarine et en une matière sucrée.

Extraction.

Pour obtenir l'acide rubérythrique, on verse de l'acétate de plomb

dissous dans un extrait aqueux de racine de garance. Il se dépose des flocons violets contenant de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, des matières grasses et une petite quantité d'acide rubérythrique. On filtre la liqueur, et après l'avoir additionnée de sous-acétate de plomb, on recueille le nouveau précipité qui se forme. Ce précipité (mélange de *rubérythrate de plomb*, avec le sel de plomb d'un acide particulier, l'*acide rubichlorique*), est mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'acide sulfhydrique. On sépare le sulfure de plomb produit, on le lave avec de l'eau froide qui enlève l'acide rubichlorique et laisse avec le sulfure la presque totalité de l'acide rubérythrique. En traitant alors la masse par l'alcool, on en extrait l'acide rubérythrique.

(M. Rochleder.)

ACIDE CHRYSOPHANIQUE. $C^{20}H^{8}O^{6}$?

Cet acide, connu également sous les noms de *rhéine*, d'*acide rhéique*, de *rhubarbarine*, de *jaune de rhubarbe*, de *rumicine*, etc., existe dans le lichen des murailles (*Parmelia paretina*).

Propriétés.

L'acide chrysophanique présente l'aspect d'aiguilles jaunâtres d'un éclat métallique, qui sont peu solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, plus solubles dans l'acide sulfurique concentré.

Lorsqu'on le soumet à la distillation, il se décompose et laisse un résidu de charbon; toutefois une partie de l'acide échappe à la décomposition et se sublime en petits cristaux dans le col de la cornue.

La potasse, la soude et l'ammoniaque dissolvent l'acide chrysophanique en prenant une teinte d'un rouge foncé. Cette coloration est caractéristique : elle permet de reconnaître facilement de petites quantités d'acide chrysophanique dans une liqueur. La dissolution d'acide chrysophanique dans la potasse dépose, par l'évaporation, une matière amorphe de couleur bleue, qui se dissout dans l'eau et dans l'alcool avec une coloration rouge.

Les *chrysophanates de baryte et de plomb* sont très peu stables.

Extraction.

L'acide chrysophanique s'extrait du lichen des murailles en épuisant cette plante desséchée par une dissolution alcoolique de potasse. La liqueur, additionnée d'acide acétique, dépose de volumineux flocons jaunes d'acide chrysophanique. On lave cet acide avec de l'eau, puis on le reprend par une dissolution alcoolique de potasse qui sépare une certaine quantité de résine avec laquelle l'acide chrysophanique se trouvait mélangé. Il suffit

alors, pour précipiter l'acide chrysophanique pur, de saturer la dissolution alcaline par l'acide chlorhydrique (MM. Rochleder et Heldt).

Pour retirer l'acide chrysophanique de la rhubarbe, il faut réduire cette racine en poudre, l'épuiser par l'alcool concentré dans un appareil à déplacement, évaporer à sec l'extrait alcoolique, reprendre le résidu par l'alcool et verser de l'éther dans la dissolution, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de résine. La liqueur filtrée dépose l'acide chrysophanique par l'évaporation. On purifie cet acide en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool absolu (MM. Dœpping et Schlossberger).

MATIÈRES COLORANTES DE LA COCHENILLE. — CARMINE.

En traitant la cochenille par de l'éther qui enlève les corps gras, et en reprenant le résidu par l'alcool, Pelletier et Caventou ont obtenu un principe colorant qu'ils ont appelé *carmine*.

La carmine est cristallisable, d'un rouge pourpre ; elle entre en fusion à 50° ; elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; elle se colore en rouge vif par les acides, et en violet cramoisi par les alcalis. Le chlore ne la précipite pas, mais il la jaunit en la décomposant.

Lorsqu'on traite une dissolution de cochenille par du bitartrate de potasse, de l'alun ou du bi-oxalate de potasse, les matières grasses et albumineuses se coagulent en entraînant la matière colorante : c'est à ce précipité qu'on donne le nom de *carmin*. En versant dans une dissolution de cochenille un carbonate alcalin et de l'alun, on obtient une combinaison d'alumine et de matière colorante qui porte le nom de *laque carminée*.

D'après les recherches de M. Warren de la Rue, la matière colorante de la cochenille est acide ; il lui donne le nom d'*acide carminique*. Pour l'obtenir, il épuise la cochenille par de l'eau bouillante : l'extrait est précipité par du sous-acétate de plomb légèrement acidulé, qu'on évite d'employer en excès ; on lave le précipité à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus une dissolution de bichlorure de mercure, et on le décompose par l'hydrogène sulfuré ; on évapore ensuite la liqueur, on la concentre jusqu'à consistance de sirop et on la dessèche au bain-marie : on obtient ainsi un produit d'un pourpre foncé et d'une odeur de sucre brûlé. Ce produit est traité par l'alcool qui en extrait l'acide carminique.

Cet acide forme une masse pourpre, fusible, soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent sans décomposition. L'acide carminique est très hygroscopique ; sa dissolution est précipitée en rouge par les oxydes alcalino-terreux, les acétates de plomb, de zinc, de cuivre et d'argent.

Le chlore et le brôme réagissent sur l'acide carminique ; le composé

bromé est jaune et soluble dans l'alcool. L'acide carminique, traité par l'acide azotique, donne un acide isomère de l'acide anisique trinitré et que l'on a appelé *acide nitrococcusique.* (M. Warren de la Rue.)

L'acide nitrococcusique cristallise en tables rhomboïdales, d'une couleur jaune, solubles dans l'eau froide, plus solubles encore à chaud, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Tous les nitrococcusates sont solubles dans l'eau.

L'eau mère provenant de la préparation de l'acide carminique contient une matière cristalline, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans l'ammoniaque, et qui est identique avec la substance particulière, la *tyrosine*, que l'on obtient en traitant la caséine par la potasse.

(M. Warren de la Rue.)

BRÉSILINE.

Cette matière, découverte par M. Chevreul, existe dans les bois de Brésil, de Fernambouc, de Sainte-Marthe, de Sapan, de Terre-Ferme.

La brésiline est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; elle cristallise en petites aiguilles de couleur orangée : les alcalis la colorent en pourpre violet ; les acides affaiblissent cette teinte. En présence de l'air et de l'ammoniaque, elle se colore en pourpre foncé en se transformant en *brésiléine.*

MATIÈRES COLORANTES DU CARTHAME.

Le principe colorant du carthame a été examiné d'abord par M. Chevreul ; son étude a été reprise dans ces derniers temps par M. Schlieper.

On retire des fleurs du *Carthamus tinctorius* deux substances colorées, l'une jaune, soluble dans l'eau et sans utilité pour la teinture ; l'autre rouge, soluble dans les alcalis, précipitable de ses dissolutions alcalines par les acides : c'est la *carthamine.*

La carthamine produit sur les étoffes des teintes roses de la plus grande fraîcheur. Pour l'appliquer, on commence par enlever avec l'eau la matière colorante jaune contenue dans le carthame, on dissout ensuite la carthamine dans un carbonate alcalin, et on la précipite sur l'étoffe par un acide.

La matière jaune du carthame est acide ; sa saveur est amère ; elle jouit d'une grande puissance tinctoriale ; elle se combine facilement avec l'oxygène et se transforme en un corps brun. M. Schlieper n'a pu examiner qu'une combinaison de cette substance avec l'oxyde de plomb, qui a pour formule $(PbO)^3,C^{16}H^{10}O^{10}$.

Pour préparer la carthamine, on traite par une dissolution de carbonate de soude le carthame débarrassé par des lavages à l'eau de sa matière jaune ; le liquide est ensuite saturé par de l'acide acétique, puis

on y plonge du coton sur lequel la carthamine se précipite. On enlève au bout de vingt-quatre heures le coton, et on le traite par une dissolution de carbonate de soude, qui dissout de nouveau la matière colorante ; en ajoutant ensuite dans la liqueur de l'acide citrique, la carthamine se précipite en flocons rouges : ces flocons sont traités par l'alcool qui les dissout ; la liqueur évaporée dans le vide donne de la carthamine.

La carthamine présente l'aspect d'une poudre d'un rouge foncé avec un chatoiement verdâtre ; sa dissolution alcoolique est d'une belle couleur pourpre ; elle est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Elle absorbe facilement l'oxygène, et produit les corps suivants :

$$C^{14}H^{4}O^{9},$$
$$C^{14}H^{3}O^{10}.$$

(M. Schlieper.)

Les dissolutions alcalines dissolvent facilement la carthamine ; ces liqueurs absorbent l'oxygène.

MATIÈRE COLORANTE DU QUERCITRON.

QUERCITRINE. $C^{16}H^{7}O^{9},HO$.

C^{16}	1200,00	52,17
H^{7}	87,50	3,80
O^{9}	900,00	39,13
HO	112,50	4,90
	2300,00	100,00

Ce corps, découvert par M. Chevreul, a été étudié récemment par M. Bolley.

Propriétés.

La quercitrine est cristalline, jaune, amère, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool : les alcalis la font passer au vert, puis au jaune orangé : elle est précipitée en jaune par l'acétate de plomb, le protochlorure d'étain, l'acétate de cuivre.

Le perchlorure de fer colore en vert foncé les dissolutions de quercitrine.

La quercitrine, chauffée dans une cornue, laisse dégager des vapeurs qui se condensent sous forme d'aiguilles jaunes, et laisse un résidu de charbon. Quand on la distille avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, elle produit de l'acide formique.

Les acides affaiblis convertissent la quercitrine en glucose et en une substance jaune, la *quercétine*, découverte par M. Rigaud.

La quercétine est cristallisable, inodore, insipide, inaltérable au contact de l'air, fusible, soluble dans l'eau, plus soluble dans l'ammoniaque, l'acide acétique, et très soluble dans l'alcool. Elle prend une teinte verte au contact du perchlorure de fer ; on la produit en faisant bouillir pendant quelque temps de la quercitrine avec de l'acide sulfurique étendu.

(M. Rigaud.)

Extraction.

On obtient la quercitrine en traitant l'écorce pulvérisée du *Quercus nigra* par l'alcool ; précipitant le tannin par la gélatine ou par la chaux; la liqueur est évaporée et le résidu repris par l'alcool.

LUTÉOLINE.

La lutéoline, que M. Chevreul a retirée le premier de la gaude (*Reseda luteola*), est volatile, et donne par la sublimation de belles aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Sous l'influence des alcalis, elle absorbe l'oxygène et devient brune; elle n'est pas altérée même par les acides concentrés : la lutéoline produit en teinture des couleurs jaunes qui sont d'une grande stabilité.

GRAINE DE PERSE.

M. R. Kane a extrait de la graine de Perse, au moyen de l'éther, une matière colorante jaune qu'il a nommée *chrysorhamnine*, et qui a pour formule $C^{23}H^{11}O^{11}$. Cette substance cristallise dans l'éther en belles aiguilles d'un jaune d'or. Elle est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau ; lorsqu'on fait bouillir la chrysorhamnine avec de l'eau, elle s'hydrate en s'oxydant, et produit un nouveau corps, la *xanthorhamnine*, qui a pour formule $C^{23}H^{12}O^{14}$.

GENTIANINE. $C^{14}H^{5}O^{5}$.

C^{14}	1050,00	65,11
H^{5}	62,50	3,87
O^{5}	500,00	31,02
	1612,50	100,00

La racine de gentiane renferme une substance cristallisable, la *gentianine*, qui a été obtenue pour la première fois par Henry et Caventou et analysée par M. Baumert.

La gentianine cristallise dans l'alcool en aiguilles fines d'un jaune pâle, qui sont à peine solubles dans l'éther et dans l'eau. Soumise à la distillation, elle se détruit en partie, mais donne cependant des vapeurs jaunes qui se condensent en aiguilles satinées.

L'acide sulfurique concentré dissout la gentianine en prenant une teinte jaune. L'acide chlorhydrique, l'acide acétique et l'acide sulfureux ne lui font subir aucune altération. La gentianine se combine avec l'acide azotique, et produit un corps vert qui a pour formule $C^{14}H^5O^5,AzO^5$.

La gentianine se comporte comme un acide faible et forme avec les bases les composés suivants :

$$NaO,(C^{14}H^5O^5)^3,$$
$$NaO,(C^{14}H^5O^5)^2,8HO,$$
$$NaO,(C^{14}H^5O^5)^6,$$
$$(KO)^2,(C^{14}H^5O^5)^5,16HO,$$
$$KO,(C^{14}H^5O^5)^2,5HO,$$
$$BaO,C^{14}H^5O^5.$$

(M. Baumert.)

Pour obtenir la gentianine, il faut épuiser par l'eau froide la racine de gentiane réduite en poudre, sécher ensuite le résidu et le traiter par l'alcool concentré. L'extrait alcoolique, évaporé à consistance sirupeuse, donne une masse amorphe de laquelle l'eau sépare des flocons bruns de gentiane impure.

On purifie cette substance en la lavant avec de l'éther et en la faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

RACINE DE CURCUMA.

La racine de curcuma contient une substance résineuse jaune que l'on a nommée *curcumine*. On obtient la curcumine en traitant cette racine par l'alcool et en reprenant l'extrait alcoolique par l'éther.

La curcumine est résineuse, plus lourde que l'eau, presque insoluble dans ce liquide, soluble dans les acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique et acétique; elle fond à 40° et se décompose complétement par la distillation.

Les alcalis la colorent en rouge. Les acides font reparaître la couleur jaune : cette propriété fait employer le curcuma dans les laboratoires pour constater dans une liqueur la présence d'un alcali ou d'un acide.

JAUNE INDIEN.

Il arrive en Europe depuis quelques années, de la Chine et des Indes, une substance colorante jaune, connue sous le nom de *purrée* ou de *jaune indien*. Cette substance a été examinée récemment par MM. Erdmann et Stenhouse. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; les alcalis la dissolvent également en la colorant en jaune. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique dans de l'eau qui tient en suspension du jaune

indien, on obtient un précipité cristallin formé par un nouvel acide qui a été nommé *acide euxanthique*. L'acide euxanthique représente à lui seul la moitié du poids environ du jaune indien et s'y trouve combiné avec la magnésie.

ACIDE EUXANTHIQUE.

L'acide euxanthique a pour formule $C^{40}H^{16}O^{21}$ (Erdmann), ou $C^{42}H^{18}O^{22}$ (Laurent). Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide euxanthique qui a cristallisé dans une dissolution alcoolique contient de l'eau de combinaison qu'il perd à 130°. L'acide qui cristallise dans la liqueur, après avoir été précipité de sa combinaison ammoniacale par l'acide chlorhydrique, contient 11 pour 100 d'eau.

L'acide euxanthique cristallise en longues aiguilles soyeuses de couleur jaunâtre. Sa saveur est d'abord douce, puis amère ; il se colore en jaune foncé sous l'influence des alcalis. Soumis à la distillation, il donne naissance à un produit qui n'est plus acide, que l'on a nommé *euxanthone*, et qui a pour formule $C^{13}H^{4}O^{4}$.

L'acide euxanthique, soumis à l'action du chlore, du brôme, de l'acide azotique, produit les composés suivants qui dérivent de l'acide euxanthique par substitution :

$$C^{40}H^{14}Cl^{2}O^{21},$$
$$C^{40}H^{14}Br^{2}O^{21},$$
$$C^{40}H^{15}(AzO^{4})O^{21}.$$

L'acide euxanthique, traité par l'acide sulfurique concentré, donne de l'euxanthone et un acide double nommé *acide hamathionique*, qui a pour formule $C^{14}H^{7}O^{12},SO^{3}$.

L'acide euxanthique forme avec les alcalis des sels jaunes, solubles, qui ne cristallisent que très difficilement, même dans des dissolutions concentrées. On connaît des *euxanthates* de manganèse, de zinc, de nickel, de fer, de cuivre, de mercure et d'argent.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE EUXANTHIQUE.

Acide chloreuxanthique. — L'acide chloreuxanthique s'obtient par l'action d'un courant de chlore sur l'acide euxanthique mis en suspension dans l'eau. Il cristallise en paillettes d'un jaune d'or, brillantes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant et peu solubles dans l'alcool froid. Il produit avec les bases des sels jaunes qui affectent le plus souvent l'état gélatineux.

Acide bromeuxanthique. — Cet acide s'obtient par l'action du brôme sur l'acide euxanthique en présence de l'eau. Il est soluble dans l'alcool

bouillant qui le laisse déposer, par le refroidissement, en aiguilles microscopiques d'un jaune d'or. La liqueur abandonne en outre de l'acide bromeuxanthique amorphe. La modification amorphe est beaucoup plus soluble dans l'alcool que la modification cristallisable.

L'acide bromeuxanthique forme avec les bases des combinaisons gélatineuses, comme l'acide chloreuxanthique; toutefois les sels de potasse et d'ammoniaque affectent à la longue la forme de cristaux aciculaires déliés.

Acide nitreuxanthique. — L'acide nitreuxanthique s'obtient en traitant à froid l'acide euxanthique par l'acide azotique. Cet acide est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool froid; mais il se dissout dans l'alcool bouillant. Il cristallise en lamelles d'un jaune-paille.

Les nitreuxanthates ont une grande tendance à affecter la forme gélatineuse. Quand on les chauffe, ils déflagrent avec une espèce d'explosion.

Acide kokkinique. — L'action de l'acide azotique à chaud sur l'acide euxanthique donne un nouvel acide, l'*acide kokkinique*, qui cristallise en grains jaunes qui deviennent très électriques par le frottement : il produit avec les alcalis des sels rouges écarlates.

Quand on prolonge l'action de l'acide azotique sur l'acide euxanthique, on obtient de l'acide oxipycrique.

Acide oxypicrique. — Cet acide, découvert par M. Erdmann parmi les produits de l'action de l'acide azotique sur l'acide euxanthique et l'euxanthone, a été obtenu aussi par MM. Bœtger et Will en traitant plusieurs gommes par l'acide azotique. MM. Bœtger et Will lui avaient donné le nom d'*acide styphnique*.

L'acide oxypicrique est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'éther et dans l'alcool, d'une saveur astringente; il se dissout sans altération dans l'acide azotique et l'acide chlorhydrique bouillants. L'eau régale le décompose.

Les oxypicrates détonent par la chaleur.

Euxanthone. — L'euxanthone s'obtient par la distillation de l'acide euxanthique et par l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique sur le même acide.

Ce corps est neutre et se volatilise sans altération. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool bouillant. On obtient la *chloreuxanthone* et la *bromeuxanthone* par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide chloreuxanthique et sur l'acide bromeuxanthique.

Acide porphyrique. — Acide oxyporphyrique. — L'action de l'acide azotique sur l'euxanthone donne trois acides différents, l'*acide porphyrique*, l'*acide oxyporphyrique* et l'*acide oxypicrique*.

L'acide porphyrique est peu soluble dans l'eau pure et dans l'alcool froid ; il se dissout dans l'alcool bouillant. Il produit avec les bases des sels rouges.

L'acide oxyporphyrique se forme en traitant l'euxanthone par l'acide azotique bouillant, tandis que l'acide porphyrique se produit par la même réaction à froid. Les oxyporphyrates sont d'une couleur rouge foncé.

Acide hamathionique. — L'acide hamathionique se produit en même temps que l'euxanthone par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide euxanthique. Il se réduit par l'évaporation en un sirop incristallisable ; une ébullition prolongée avec l'eau le décompose. (M. Edmann.)

MATIÈRE COLORANTE DE L'ORCANETTE.

ANCHUSINE. $C^{35}H^{20}O^{8}$.

C^{35}	2625,00	71,42
H^{20}	250,00	6,80
O^{8}	800,00	21,78
	3675,00	100,00

L'orcanette est la racine de l'*Anchusa tinctoria*. Son écorce contient une matière colorante d'un rouge noir, qui fond à 60°, et dégage ensuite de belles vapeurs violettes.

L'*anchusine* est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique. Les alcalis et les terres alcalines la colorent en bleu ; l'acétate neutre et le sous-acétate de plomb, le protochlorure d'étain, les sels de fer et d'alumine la précipitent ; le chlore et les acides la détruisent complétement. Quand on fait bouillir une dissolution alcoolique d'anchusine, elle se décompose en acide carbonique et en un corps vert floconneux qui a pour formule $C^{34}H^{22}O^{8}$.

On obtient l'anchusine en épuisant l'orcanette par l'eau, séchant le résidu, le traitant ensuite par l'alcool aiguisé de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, évaporant l'extrait alcoolique à consistance sirupeuse et l'agitant avec de l'éther qui dissout l'anchusine. (Pelletier.)

MATIÈRE COLORANTE DU BOIS DE SANTAL.

Le bois de santal rouge provient du *Pterocarpus santalinus*. Il est en morceaux volumineux ; on le distingue du bois de Brésil en ce que sa

poudre ne colore presque pas l'eau bouillante. L'alcool en extrait une matière rouge résinoïde, d'une composition assez complexe et que l'on désigne sous le nom de *santaline*. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Ces solutions sont rouges si la proportion de santaline est forte : cette substance colore les lessives alcalines en rouge violacé; elle donne des précipités fortement colorés avec la plupart des solutions métalliques.

MATIÈRE COLORANTE DU MORINDA CITRIFOLIA. — MORINDINE.

Pour obtenir cette substance colorante, on épuise la racine par l'alcool bouillant, et l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool étendu la matière qui se sépare par la concentration et le refroidissement des liqueurs.

Les cristaux de *morindine* pure sont d'un beau jaune de soufre et ont un éclat satiné. Ils sont peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans l'alcool bouillant, surtout étendu, insolubles dans l'éther; ils se dissolvent dans les alcalis en les colorant en rouge orangé. La morindine donne par la chaleur des aiguilles rouges d'une nouvelle substance, nommée *morindone*, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

SUC D'ALOÈS.

Le suc d'aloès, et les produits colorés qu'il peut donner lorsqu'on le traite par l'acide azotique, ont été examinés successivement par MM. Braconnot, Schunck et Boutin. M. Boutin a démontré, il y a déjà plusieurs années, que l'aloès, traité par l'acide azotique, produit un acide qui, en présence des mordants différents, donne naissance sur soie et sur laine à des couleurs remarquables par leur beauté et leur solidité.

Dans ces derniers temps, M. Robiquet fils a repris l'étude chimique de l'aloès et est arrivé à des résultats intéressants, dont nous donnerons ici le résumé.

L'aloès contient une substance soluble dans l'eau, nommée *aloétine*, et qui a pour formule $C^6H^{14}O^{10}$.

L'aloétine est incristallisable, à peine colorée en jaune, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on l'expose au contact de l'air, elle absorbe l'oxygène et devient d'un rouge intense.

L'aloétine, distillée avec de la chaux, produit un liquide, l'*aloïsol* $C^8H^6O^3$, dont la densité à 15° est 0,877, et qui bout à 130°.

L'aloès, traité par le chlore, forme un corps chloré, blanc, cristallin, le *chloraloïle* C^3ClO^3.

Une dissolution alcoolique d'aloès produit un autre composé chloré qui a pour formule $C^{10}H^4ClO$.

L'aloès, traité par l'acide azotique, donne naissance à un acide précipitable par l'eau, qui a été découvert par M. Schunck, et qu'on nomme *acide chrysammique.*

Cet acide paraît avoir pour formule $C^{15}H^2Az^2O^{12},HO$; il dérive probablement de quelque principe immédiat existant dans l'aloès, dans lequel un ou plusieurs équivalents d'hydrogène sont remplacés par un ou plusieurs équivalents d'acide hypo-azotique. Il se produit, du reste, dans la réaction de l'acide azotique sur l'aloès, plusieurs acides azotés : ainsi on a signalé un *acide chrysolépique* qui reste dans les eaux mères, et qui paraît avoir la même composition que l'acide carbazotique; il se forme en outre des acides *aloétique* et *aléorétinique.*

L'acide chrysammique cristallise en paillettes d'un jaune d'or ; il est soluble dans l'alcool et l'éther. Il fait explosion quand on le chauffe.

L'ammoniaque le dissout en se colorant en pourpre foncé, et laisse déposer de petites aiguilles d'un vert foncé, qui contiennent une combinaison d'ammoniaque avec l'acide chrysammique.

L'acide chrysammique, traité par de l'acide sulfurique concentré, produit un corps cristallin, qui présente la composition de l'acide chrysammique anhydre $C^{15}H^2Az^2O^{12}$.

SPIRÉINE.

La spiréine est un principe colorant, jaune et cristallisable, que MM. Lœvig et Weidmann ont trouvé dans les fleurs du *Spiræa ulmaria.*

SAFRANINE.

Le safran (*Crocus sativus*) contient une matière colorante particulière, que l'on a nommée *safranine.*

La safranine est d'un rouge écarlate, amère, très soluble dans l'eau, dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Elle se colore en bleu au contact de l'acide sulfurique, et prend, sous l'influence de l'acide azotique, une teinte verte fort peu stable.

Pour obtenir la safranine, il faut agiter avec de l'alcool un extrait aqueux de safran, et soumettre ensuite l'alcool à l'évaporation.

(Henry.)

BIXINE.

La *bixine* est la matière colorante du *rocou*, pâte obtenue au Brésil avec les graines du *Bixa orellana*, et qu'on emploie pour teindre les bois, les vernis, le beurre, le fromage, la cire et la soie.

On prépare la bixine en épuisant le rocou par une dissolution étendue

de carbonate de soude, et en neutralisant ensuite l'extrait alcalin par l'acide acétique. La bixine se précipite sous la forme de flocons d'un rouge orangé.

D'après M. Chevreul, le rocou contient, outre la bixine, une matière colorante jaune, l'*orelline*, qui est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

La bixine est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther (M. Chevreul). Elle s'altère au contact de l'air humide et se convertit en orelline (M. Kerndt).

MATIÈRE COLORANTE DE LA CAROTTE. — CAROTINE.

La carotine, découverte dans la racine de carotte (*Daucus Carota*) par M. Wackenroder, est cristallisable, d'un brun rougeâtre, fusible à 168°, inflammable, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le chlore en dissolution aqueuse la transforme en une matière chlorée incolore.

L'extraction de la carotine est très simple : on exprime des carottes fraîches, et, après avoir étendu le suc de ces racines de 4 ou 5 fois son volume d'eau, on l'additionne d'une petite quantité d'acide sulfurique. Le principe colorant se précipite aussitôt à l'état amorphe.

La carotine, ainsi obtenue, est mélangée avec une huile particulière, de l'albumine, des substances grasses et salines. Pour la purifier, il faut la traiter à l'ébullition par une lessive concentrée de potasse, afin de coaguler l'albumine et de dissoudre le corps huileux ; laver le résidu, le chauffer avec de l'acide sulfurique affaibli, et le soumettre à un second lavage : on enlève par ces dernières opérations la totalité des matières salines ; enfin on épuise le nouveau résidu par l'alcool ordinaire, et ensuite par l'alcool anhydre, qui sépare les matières grasses.

En reprenant alors la carotine par le sulfure de carbone et en concentrant la liqueur, on détermine la cristallisation de ce principe colorant.

MATIÈRES COLORANTES DES VÉGÉTAUX.

Les végétaux vivants présentent des couleurs variées, parmi lesquelles domine la couleur verte. C'est en général celle des jeunes écorces, des feuilles et des autres organes qui s'en rapprochent le plus par leur nature, comme les calices, les carpelles et les fruits encore jeunes.

Mais les feuilles ne sont pas constamment vertes. Il y en a qui présentent d'autres teintes, soit sur toute leur surface, soit sur quelques points seulement (on les dit alors panachées, *variegata*), soit sur une seule de leurs faces, ordinairement la face inférieure. Dans le premier cas, la jeune écorce participe ordinairement de cette coloration, comme

on peut le voir dans les variétés rouges du hêtre, de la betterave, de l'arroche des jardins. L'aucuba présente des feuilles panachées de jaune; le *Caladium bicolor*, des feuilles panachées de rouge; certaines espèces de saxifrages, de cyclamen, de tradescantia, des feuilles vertes en dessus, rouges ou brunes en dessous. Beaucoup de feuilles vertes prennent, à une certaine époque de leur existence, des teintes nouvelles : elles deviennent d'un rouge plus ou moins brillant, quelquefois foncé de brun; souvent d'un jaune plus ou moins pâle. Ces changements se reproduisent toujours dans une même espèce. C'est le plus généralement à l'automne que les feuilles perdent leur couleur verte pour prendre une autre teinte : les feuilles des peupliers, des ormes, des bouleaux, par exemple, jaunissent; celles du sumac passent à un rouge éclatant; celles du cornouiller deviennent sanguin, et celles des viornes passent à un rouge plus terne; celles de la vigne se panachent de jaune ou de pourpre, etc. Il est à remarquer que, dans la plupart des cas, ces nouvelles couleurs de la feuille correspondent à celles que prend par la maturation le fruit de la même plante. Ainsi c'est dans les ceps à raisin blanc que la panachure est jaune; dans les ceps à raisin rouge, elle est pourprée.

MATIÈRE COLORANTE VERTE DES VÉGÉTAUX. — CHLOROPHYLLE.

La matière colorante verte des végétaux a été nommée *chlorophylle*. Elle est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau ; elle paraît être de nature résineuse ; sa dissolution alcoolique est d'un beau vert ; soumise à l'évaporation, elle laisse déposer une masse amorphe incristallisable qui s'altère sous l'influence des acides et des alcalis.

On extrait la chlorophylle des feuilles vertes en les faisant digérer pendant plusieurs jours avec de l'éther. La solution éthérée, soumise à l'évaporation, après avoir été filtrée, laisse un résidu composé de chlorophylle et d'une matière cireuse. On reprend ce résidu par l'alcool bouillant, qui dépose en se refroidissant une partie de la matière cireuse; on filtre la liqueur, on l'évapore et l'on dissout à chaud le résidu dans l'alcool. La presque totalité de la cire se précipite par le refroidissement. En filtrant une dernière fois, en évaporant à sec et en traitant le résidu par l'acide chlorhydrique, on obtient une liqueur verte qui, neutralisée par le carbonate de chaux, abandonne la chlorophylle à l'état de flocons verts : on lave cette substance d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'eau distillée.

Ce mode d'extraction, quoique le moins imparfait, ne donne cependant pas la chlorophylle pure ; aussi les propriétés de cette substance sont fort peu connues.

MATIÈRES COLORANTES DES FLEURS.

Les fleurs renferment trois principes colorants distincts (1) :

1° Une substance bleue ou rose, nommée *cyanine.*

2° Une substance jaune insoluble dans l'eau , la *xanthine.*

3° Une substance jaune soluble dans l'eau , la *xanthéine.*

Ces trois substances peuvent, à l'état de pureté, et le plus souvent par leur mélange, produire les couleurs que l'on observe sur la plupart des fleurs. Nous examinerons successivement leurs propriétés.

CYANINE.

La cyanine est incristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; les acides ou les sels acides la colorent immédiatement en rouge ; les alcalis lui communiquent une couleur verte. La cyanine paraît se comporter comme un acide, ou du moins elle forme avec la chaux, la baryte, la strontiane, l'oxyde de plomb, etc., des composés verts qui sont insolubles dans l'eau.

Les corps avides d'oxygène, tels que l'acide sulfureux, l'acide phosphoreux, l'alcool, agissent sur elle et la décolorent ; elle reprend sa coloration sous l'influence de l'oxygène.

Pour obtenir cette substance, on traite d'abord par de l'alcool bouillant des pétales de bleuets, de violettes ou d'iris ; la fleur se décolore et le liquide prend immédiatement une belle teinte bleue. On évapore à sec la dissolution alcoolique, puis on reprend par l'eau le produit de l'évaporation ; il se sépare une substance grasse et résineuse. La dissolution aqueuse, qui contient la substance colorante, est alors précipitée par l'acétate neutre de plomb ; le précipité, qui possède une belle couleur verte, peut être lavé à grande eau, puis décomposé par l'acide sulfhydrique. La matière colorante reste en dissolution dans l'eau ; cette liqueur est évaporée avec précaution au bain-marie, le résidu est repris par de l'alcool absolu, et enfin la liqueur alcoolique est précipitée par l'éther qui sépare la cyanine sous forme de flocons bleuâtres.

Matière colorante rose des fleurs. — Les fleurs, telles que certains dahlias, les roses, les pivoines , traitées comme les bleuets, l'iris, etc., fournissent une substance colorante rose.

En comparant attentivement les propriétés de cette matière colorante avec celles de la cyanine, on a reconnu que la matière colorante rose est la même que la substance bleue, ou du moins qu'elle résulte de la modification du même principe immédiat ; elle se présente sous la modification rose lorsque les sucs végétaux avec lesquels elle est en contact possèdent une réaction acide. Cette réaction acide se retrouve toujours

(1) Fremy et Cloëz, *Recherches sur les matières colorantes des fleurs.*

dans les sucs de fleurs ayant une coloration rouge et rose, tandis que les sucs des fleurs bleues présentent toujours une réaction neutre. Du reste, quand on soumet les fleurs colorées en rose ou en rouge à l'action des alcalis, on les voit d'abord se colorer en bleu et ensuite en beau vert.

Il n'est pas rare de voir certaines fleurs roses, comme les mauves, et particulièrement l'*Hibiscus syriacus*, prendre une coloration bleue et ensuite verte en se flétrissant ; ce changement est dû à la décomposition d'une substance organique azotée, qui est très abondante dans les pétales de la fleur. Ce corps, en se détruisant, produit de l'ammoniaque qui donne aux fleurs les teintes bleues ou vertes qui se manifestent lorsque la fleur se flétrit; l'action d'un acide faible rend du reste aux pétales leur couleur rose.

Le changement de couleur de certaines fleurs roses peut encore s'observer lorsque des pétales éprouvent une dessiccation très rapide, dans le vide, par exemple. Il est alors difficile d'admettre qu'une substance organique azotée ait éprouvé une décomposition assez avancée pour donner de l'ammoniaque; mais il est à remarquer d'abord que, dans ce cas, les modifications de teinte tirent sur le violet et n'arrivent jamais jusqu'au vert, et qu'ensuite elles sont toujours accompagnées d'un dégagement d'acide carbonique. Ainsi les pétales qui étaient d'abord roses, et qui par une légère dessiccation deviennent violets, dégagent de l'acide carbonique. On peut donc admettre que c'est cet acide qui maintenait dans la fleur la couleur rose et qui, en se dégageant, a laissé prendre aux pétales la teinte bleue qui caractérise les fleurs dont les sucs sont neutres.

Les fleurs qui présentent des teintes roses, violettes ou bleues, doivent donc leur coloration à la même substance différemment influencée par les sucs des fleurs.

Les fleurs rouge écarlate contiennent également la cyanine rougie par un acide ; mais alors cette substance est mélangée avec des matières colorantes jaunes.

XANTHINE.

La xanthine est incristallisable, de couleur jaune, insoluble dans l'alcool et dans l'éther : elle présente les propriétés générales des résines.

C'est la xanthine qui, mélangée dans des proportions variables à la cyanine différemment modifiée par les sucs végétaux, donne aux fleurs les colorations orangées, écarlates et rouges.

La xanthine peut être retirée facilement du grand soleil (*Helianthus annuus*). Il faut traiter les fleurs de cette plante par de l'alcool bouillant et absolu qui dissout à chaud la matière colorante et la laisse déposer presque complétement par le refroidissement. Le dépôt jaune que l'on

obtient ainsi n'est pas la xanthine pure, il contient une quantité assez considérable d'huile; pour enlever ce corps gras, on a recours à une saponification ménagée : on fait donc chauffer le précipité jaune avec une petite quantité d'alcali, afin de saponifier le corps gras mélangé à la xanthine et qui tient en dissolution cette substance. Comme la matière colorante est soluble dans une eau savonneuse, on ne reprend pas la masse par de l'eau, mais on la décompose par un acide qui isole les acides gras résultant de la saponification et la xanthine; on traite ce précipité par l'alcool froid, qui dissout les acides gras et laisse la xanthine.

XANTHÉINE.

Certains dahlias contiennent une substance qui diffère de la xanthine par sa solubilité dans l'eau.

Cette substance, qui a été nommée *xanthéine*, est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, mais ne cristallise dans aucun de ces dissolvants. Les alcalis lui communiquent une coloration brune très riche; son pouvoir tinctorial est considérable; elle produit sur les différents tissus des tons jaunes qui ne manquent pas de vivacité.

Les acides font disparaître la coloration brune qui s'était manifestée par l'action des alcalis. La xanthéine s'unit à la plupart des bases métalliques et forme des laques jaunes ou brunes insolubles.

On obtient la xanthéine en traitant les pétales de dahlias jaunes par de l'alcool, qui dissout rapidement la matière colorante jaune, et de plus des corps gras et résineux. La liqueur est évaporée à sec; le résidu est repris par l'eau qui précipite les résines et les corps gras. Cette liqueur est évaporée de nouveau à sec, le résidu est soumis à l'action de l'alcool absolu; cette dissolution étendue d'eau est traitée par l'acétate neutre de plomb qui précipite la matière colorante; le sel de plomb est ensuite décomposé par l'acide sulfurique : la xanthéine reste en dissolution dans l'eau; elle est enfin purifiée par de l'alcool.

Les matières colorantes jaunes sont donc entièrement différentes de celles qui colorent les fleurs en rose ou en bleu; ce fait se trouve d'accord, du reste, avec toutes les observations qui ont été faites depuis longtemps sur la coloration des fleurs. On sait, en effet, que les fleurs bleues peuvent devenir rouges ou même blanches lorsque la couleur se détruit complétement, mais elles ne passent jamais au jaune; et réciproquement, la fleur jaune ne devient jamais bleue. Il n'est pas rare de voir une fleur de couleur orangée devenir rouge; c'est qu'alors la xanthine s'est détruite, et la cyanine, modifiée en rouge par le suc des végétaux, est devenue prédominante.

CONTRASTE SIMULTANÉ DES COULEURS.

Avant de faire connaître les principes généraux de la teinture, nous présenterons un résumé des travaux importants que M. Chevreul a publiés sur le *contraste simultané des couleurs.*

On est resté jusqu'à ces derniers temps dans l'impossibilité de déterminer d'une manière fixe le classement des innombrables nuances que présentent les objets naturels, ou des modifications de couleur que les arts leur font subir.

On avait pris le parti de les comparer à des *couleurs types* qui elles-mêmes pouvaient éprouver des variations. On avait ainsi l'amarante, le rose rouge, la cerise, les couleurs de feu, de grenade, de langouste, de chair, de capucine, de souci, d'orange, de brique, de marron, de ventre de biche, le mordoré, le jonquille, le cassis, l'olive, la tannée, le fauve, le vert-canard, le vert-bouteille, le vert-perroquet, le vert-pré, le vert naissant, le vert d'osier, le vert-émeraude, le vert-œillet, les nuances bronze, tête de nègre, savoyard, pensée, gris de lin, etc.

Souvent les dénominations des couleurs types ne présentaient à l'esprit aucun rapport avec les couleurs. Nous citerons le bleu de roi, le bleu Marie-Louise, le bleu de France, le bleu de Berlin, le bleu d'azur, le pourpre, le cramoisi, le rouge écarlate, le rouge d'Andrinople ou des Indes, le vert russe, le vert américain, le vert Céladon, etc.

M. Chevreul, en étudiant l'influence que les couleurs produisent sur l'organe de la vue, a établi des points de départ beaucoup plus précis. Nous parlerons d'abord des types invariables auxquels peuvent être rapportées toutes les couleurs que la nature et les arts produisent.

Ces couleurs types peuvent être disposées dans un certain ordre et former la *table chromatique hémisphérique.*

Pour construire cette table, on divise la circonférence d'un cercle en 72 parties égales (Pl. LIII, fig. 1), et de chacun de ces points on mène des rayons jusqu'au centre; chacun de ces rayons est divisé en 21 parties égales. On trace des cercles concentriques au cercle primitif et passant par chacun de ces points : la figure est ainsi divisée en 1512 surfaces dont 72 triangulaires comprises entre le centre et la plus petite des circonférences.

Sur trois divisions de la circonférence également espacées entre elles, c'est-à-dire contenant vingt-trois autres divisions dans l'intervalle, on inscrit les noms des trois couleurs que l'on appelle *simples* ou *primitives*, le *rouge*, à la droite duquel on place le *jaune*, puis le *bleu.*

Sur la division qui sépare en deux parties égales l'espace compris entre le rouge et le jaune, on écrit *orangé;* de même entre le jaune et

le bleu, *vert;* entre le bleu et le rouge, *violet*. Enfin, entre le rouge et l'orangé, *rouge orangé;* entre l'orangé et le jaune, *orangé jaune;* ainsi de suite, *jaune vert*, *vert bleu*, *bleu violet*, *violet rouge*.

Entre chacun de ces points, il reste cinq divisions auxquelles on donne des chiffres comme il suit :

Entre le rouge et le rouge orangé :

Le 1er rouge,
Le 2e rouge,
Le 3e rouge,
Le 4e rouge,
Le 5e rouge.

Entre le rouge et l'orangé :

Le 1er rouge orangé,
Le 2e rouge orangé,
Le 3e rouge orangé,
Le 4e rouge orangé,
Le 5e rouge orangé.

On divise de même l'espace compris entre chaque couleur inscrite sur la circonférence du cercle extérieur.

Ces diverses couleurs inscrites au nombre de 72 sur la circonférence de la table portent le nom de *nuances*, et les différences qu'elles présentent entre elles sont des *différences de nuances*.

Toutes les nuances comprises entre deux couleurs simples ou primitives sont dites *binaires* ou *composées*, car elles contiennent dans leur constitution les deux couleurs simples dans des proportions qui varient avec leur éloignement de l'une ou de l'autre. Exemple :

L'orangé, placé à distance égale du rouge et du jaune, produira sur l'œil l'impression du mélange de ces deux couleurs dans des proportions égales.

Le rouge orangé, placé de même entre le rouge et l'orangé, produira sur la vue l'effet du mélange de chacune de ces deux couleurs par parties égales; et par conséquent si l'on voulait le rapporter à des proportions rigoureuses, le rouge orangé contiendrait 3/4 de rouge et 1/4 de jaune. Mais nous ne considérons les couleurs que sous le rapport de leur action sur l'organe de la vue, et non sous le rapport du mélange pondéral que l'on pourrait faire des couleurs.

Le même raisonnement est applicable à toutes les nuances. Le vert est un mélange de jaune et de bleu; le violet est un mélange de bleu et de rouge. Ce que nous venons de dire est suffisant pour faire comprendre ce que l'on entend par nuance.

Pour former avec ces couleurs un ensemble de types invariables,

M. Chevreul a rapporté les couleurs primitives à celles qui leur correspondent dans le spectre solaire et dont la délimitation est déterminée par les raies de Frauenhofer, raies que l'on observe dans le spectre dilaté, et qui occupent toujours la même position relativement aux diverses nuances.

Chacune des 72 nuances de la table circulaire peut varier dans l'intensité de sa couleur, c'est-à-dire qu'elle peut être plus ou moins foncée. Ces variations d'une même nuance seront indiquées sur les surfaces comprises entre deux rayons voisins où cette couleur se trouve. Ainsi la première petite surface, en partant du centre qui est un triangle dont le sommet est au centre, sera occupée par du blanc. La seconde surface, comprise entre le premier cercle et le second, sera couverte par une très faible quantité de couleur de la nuance correspondante, de sorte qu'elle aura l'apparence d'un blanc légèrement teinté. La troisième surface, comprise entre le second et le troisième cercle, sera un peu plus foncée, mais toujours de la même nuance; et ainsi de suite, en augmentant l'intensité de la couleur, on arrivera à la dernière surface voisine de la circonférence dont la couleur sera si foncée, qu'elle semblera presque noire. Enfin, à l'extérieur du grand cercle de la table, on suppose le noir. L'ensemble de cette dégradation d'une même nuance est appelé *gamme* ou *dégradation*, et les parties de cette gamme se nomment *tons* (Pl. LIII, fig. 3). Ces tons, sous le point de vue optique, sont également espacés ou distincts entre eux, c'est-à-dire que l'intensité du cinquième ton, par exemple, est à celle du sixième comme cette dernière est elle-même à celle du septième ton.

Chacune des 72 nuances de la table est dégradée en 20 tons, puisque les surfaces triangulaires ayant pour sommet le centre de la table sont blanches dans toutes les gammes. Le premier ton de chaque dégradation ne commence qu'entre le premier cercle et le second; le second ton entre le second cercle et le troisième, toujours à partir du centre. Les tons compris, dans chaque gamme, entre deux cercles sont dits *à la même hauteur*. On voit donc que les gammes de la table, dégradées en 20 tons, forment 1440 couleurs d'intensité ou de hauteur différente. Elles prennent le nom de *couleurs franches*, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas *rabattues* ou *rompues*, comme on dit en teinture ou en peinture, par du gris qui en diminue l'éclat. Mais il est très rare que la nature présente les objets colorés dans cet état de pureté, et la table que nous venons de décrire serait très incomplète si elle ne donnait pas tous les changements qu'éprouve chacune des gammes franches par son mélange avec des proportions plus ou moins grandes de gris.

C'est dans la partie hémisphérique de la table que nous trouverons tous ces tons.

Supposons que l'on fasse passer un plan perpendiculaire à la table

circulaire précédente, par l'axe de la gamme rouge que nous prendrons pour exemple; que l'on décrive sur ce plan une série de 21 demi-cercles correspondants à ceux de la table horizontale et ayant même centre et mêmes rayons que ceux-ci; enfin, que l'on divise la demi-circonférence du plus grand de ces cercles en 19 parties égales pour mener des rayons vers le centre (Pl. LIII, fig. 2).

La figure ainsi construite, on remarquera que l'axe du dixième secteur de ce demi-cercle sera perpendiculaire à la table horizontale; il sera divisé comme les gammes de la table horizontale en 21 parties par les cercles concentriques. Convenons de regarder ce secteur comme une gamme de gris divisée en 21 tons comme il a été expliqué pour les gammes de la table horizontale, l'ensemble de ces tons formant la dégradation du blanc au noir en passant par le gris dans les mêmes conditions d'équidistance de tons que dans les gammes ordinaires.

Considérons actuellement les 9 autres secteurs ou gammes comprises dans le plan vertical à partir de l'axe de la gamme rouge de la table horizontale jusqu'à la gamme de gris, et regardons ces gammes qui s'éloignent du rouge pour se rapprocher du gris, comme perdant de la première couleur pour prendre du gris dans la proportion de leur éloignement de la première gamme et de leur rapprochement de la seconde. La transition ici est tout à fait semblable à celle dont nous avons déjà parlé plus haut, en examinant le passage du rouge au jaune par l'orangé, au moyen de 23 gammes intermédiaires, mais ici il n'y en a que 9 pour que le rouge passe au gris. Ainsi, la première gamme du plan vertical voisine du rouge contiendra 9/10 de rouge et 1/10 de gris; la deuxième gamme en s'éloignant du rouge contiendra 8/10 de rouge et 2/10 de gris, et ainsi de suite. Si nous considérons un ton de cette gamme, par exemple le sixième, il contiendra 8/10 de rouge du sixième ton de la gamme rouge et 2/10 de gris du sixième ton de la gamme grise.

Si l'on fait la même opération pour les 72 gammes franches, on reconnaît que trente-six plans verticaux passant par le centre contiendront toutes les gammes rabattues de chacune des gammes franches, et la gamme de gris : ainsi un de ces plans contiendra les dix-huit gammes rabattues de deux gammes franches opposées sur le même diamètre de la table horizontale, plus la gamme grise.

Les axes de toutes les gammes rabattues au même degré, par exemple de celles à 1/10 de gris, peuvent, dans toutes les nuances, être regardés comme des génératrices d'un cône dont le sommet est au centre de la table et dont l'axe est vertical. En opérant de même pour les gammes rabattues à 2/10, à 3/10, à 4/10, etc., de gris, on aura un ensemble de cônes à même sommet, même axe et génératrices égales, qui formera avec le cercle des couleurs franches, la *table chromatique hémisphérique* contenant toutes les nuances et tous les tons que la nature peut pré-

senter dans leurs différents états de pureté ou d'éclat. En nombrant les nuances et les tons qu'elles contiennent, nous trouverons :

1° 72 gammes franches				72
2° 72 gammes rabattues.	1/10e gris.			»
72 gammes rabattues.	2/10es gris.			»
72 gammes rabattues.	3/10es gris.			»
72 gammes rabattues	×	9	=	648
Nombre de gammes				720
Composées chacune de 20 tons . . .				14400 tons.

Enfin, la gamme de gris, qui n'est qu'une dégradation du blanc au noir sans influence de couleur ou de nuance.

On voit que la détermination du ton d'une couleur quelconque se résumera en une formule peu compliquée.

Supposons que l'on veuille rassortir un ton d'une couleur donnée, on cherchera d'abord dans la table des couleurs franches à quelle nuance il peut appartenir. Si c'est aux gammes rouges, jaunes ou bleues, s'il contient deux de ces couleurs, on le cherchera dans les gammes qui sont composées de leur mélange. Enfin, la gamme trouvée, on déterminera facilement le ton semblable à l'échantillon, en parcourant cette gamme depuis son ton le plus clair jusqu'au plus foncé. Dans ce cas, la formule qui exprimera ce ton sera, par exemple, 2RO7, deuxième gamme du rouge orangé, septième ton.

Si maintenant, ce qui arrive ordinairement, la couleur que l'on veut classer n'a ni la pureté ni l'éclat des couleurs franches, on cherchera sa nuance correspondante parmi les couleurs rabattues. Cependant la première observation n'en sera pas moins utile, c'est-à-dire que si la couleur contient du rouge, on cherchera sa semblable dans les gammes rouges rabattues ; si elle contient du jaune, on cherchera dans les gammes jaunes rabattues, etc.; enfin, on déterminera la hauteur du ton, comme nous l'avons fait pour une couleur franche. Dans ce cas, la formule la plus compliquée sera 2RO7 4/10, deuxième gamme du rouge orangé, septième ton rabattu à 4/10 de gris.

Occupons-nous maintenant du mélange et du contraste des couleurs.

On sait que la lumière blanche se décompose au moyen du prisme en diverses couleurs, que l'on peut rapporter à trois principales couleurs simples qui sont : le rouge, le jaune et le bleu, et que le mélange de trois rayons lumineux colorés chacun d'une de ces trois couleurs reproduit la lumière blanche.

En teinture et en peinture, le mélange dans des proportions convenables des trois couleurs primitives simples donne du gris plus ou moins foncé, suivant le degré d'intensité des trois couleurs élémentaires.

Le même résultat est encore obtenu lorsque l'on mélange une couleur

simple et une couleur *binaire* (composée de deux couleurs simples) ne contenant pas la couleur simple avec laquelle elle est mélangée. Ainsi, on obtient du gris avec :

Le rouge et le vert qui contient. .	jaune, bleu;
Le jaune et le violet	rouge, bleu;
Le bleu et l'orange.	rouge, jaune.

Le vert, le violet et l'orangé sont dits *complémentaires* du rouge, du jaune et du bleu, et réciproquement.

Une couleur complémentaire d'une autre couleur est donc celle qui, mélangée avec elle dans une proportion convenable, donne du gris.

En raison de la disposition donnée à la table chromatique, ces complémentaires se trouveront avec facilité, puisque deux gammes complémentaires l'une de l'autre parmi les couleurs franches contiendront toujours un diamètre du cercle, et deux gammes complémentaires dans les couleurs rabattues seront contenues dans un des plans normaux passant par le centre de la table. Pour que ces deux gammes soient complémentaires, il faut aussi qu'elles soient rabattues au même degré.

Le rôle des couleurs complémentaires est d'une grande importance dans la teinture; il permet en effet de faire des couleurs rabattues sans ajouter de noir aux couleurs franches, mais leurs complémentaires dans une proportion plus ou moins grande, suivant que l'on veut rabattre plus ou moins complétement la couleur ou arriver à du gris par neutralisation complète.

La théorie de l'*azurage des blancs* et celle *du noir* sont également basées sur les effets produits par le mélange des couleurs.

Des couleurs juxtaposées s'influencent réciproquement d'une certaine manière, tant sous le rapport du ton que sous celui de la nuance, et l'ensemble de ces phénomènes a été appelé *contraste des couleurs*. Il se divise en :

Contraste simultané	de ton. de nuances.
Contraste successif.	
Contraste successif mixte.	

Nous donnerons quelques explications sur ces différents effets, dont la connaissance est indispensable pour les arts qui emploient les couleurs, et particulièrement pour la teinture et la fabrication des toiles peintes.

Lorsque deux tons différents d'une même gamme sont juxtaposés, les parties des deux tons qui avoisinent la ligne de contact sont modifiées.

Ainsi, le ton clair est plus clair qu'il n'est réellement, et le foncé est plus foncé. Cet effet diminue à mesure qu'on s'éloigne de la jonction des deux tons. Aussi le ton le plus foncé semble se dégrader de la ligne de jonction *ab* à la ligne *cd*, et le ton clair de la ligne *ef* à la ligne *ab*, où il semble le plus clair, bien que chacun de ces tons soit d'une teinte uniforme dans toutes ses parties (Pl. LIII, fig. 4).

Lorsque deux nuances différentes sont juxtaposées, chacune d'elles est, surtout dans les parties voisines de la ligne de contact, influencée de la complémentaire de l'autre. Ainsi le gris, le blanc ou le noir, placés à côté du rouge, le font paraître verdâtre près de la ligne de contact; le jaune le rend violet ou lilas; le bleu le rend orangé ou roux.

Lorsque deux couleurs sont placées à côté du gris, du blanc ou du noir, la complémentaire qui s'ajoute à chacune d'elles en modifie la nuance; le contraste est appelé alors *simultané et mixte*.

Exemple : Le rouge placé à côté du jaune sera violeté par la complémentaire du jaune, et le jaune sera verdi par la complémentaire du rouge.

Si, dans les deux couleurs juxtaposées, il y a une couleur commune aux deux, elle tend à s'affaiblir.

Exemple : Jaune et vert. Le jaune sera plus orangé à cause du rose que lui donne le vert, et le vert plus bleu par le violet que le jaune lui apporte. Mais le vert sera un peu rabattu par le violet qui l'influencera et qui, contenant du rouge, neutralisera une partie correspondante du vert et formera du gris.

En résumé, on voit que deux couleurs complémentaires, *juxtaposées*, devront s'embellir et se conserver réciproquement dans la nuance qui leur est propre, puisque les couleurs d'influence viendront encore rehausser l'éclat de chacune d'elles.

Contraste successif.

Lorsque l'on a regardé pendant un certain temps une couleur, et qu'ensuite on porte les yeux sur du gris, on le voit teinté de la complémentaire de cette couleur, de vert par exemple, si l'on a regardé du rouge, etc.

Le blanc et le noir sont également influencés comme le gris.

Contraste successif et mixte.

Si, au lieu de gris, de blanc ou de noir, c'est une autre couleur que l'on regarde après avoir fixé la première, la complémentaire de celle-ci s'ajoute à la seconde et la modifie suivant la loi du mélange : ainsi du bleu, regardé après avoir longtemps fixé du vert, sera violeté par le rouge, que cette seconde couleur lui communiquera.

Ces principes étant une fois établis, nous donnerons quelques-unes de leurs applications.

Les dessins blancs, sur des fonds de couleurs foncées, sembleront plus vifs que sur des fonds plus clairs.

Si l'on veut produire des dessins blancs sur des fonds colorés, par exemple sur un fond vert, il faut que ces dessins soient légèrement verdâtres, pour former du gris en neutralisant la complémentaire rose que leur donnera le fond : s'ils étaient blancs, ils paraîtraient roses.

Lorsque l'on regarde longtemps une couleur rouge très éclatante, telle que le rouge d'Andrinople ou le rouge écarlate qui est fixé sur une assez large surface, on voit, à mesure que l'œil se fatigue, la couleur, dont la pureté et la vivacité charmaient d'abord, se ternir peu à peu, et faire place à une nuance briquetée très différente de la première. Cet effet est dû à la disposition que prend l'œil, à voir la complémentaire du rouge, qui est le vert; cette couleur s'ajoutant au rouge, en rabat une partie, ce qui donne lieu à une teinte brique. Cette explication est si vraie, que la vue fatiguée par du rouge, portée sur tous autres objets, les voit modifiés par du vert, jusqu'à ce que l'œil se soit reposé par l'observation de couleurs variées.

Ces phénomènes, dont nous pourrions donner d'innombrables exemples, avaient été aperçus depuis longtemps, et des explications plus ou moins satisfaisantes en avaient été données par plusieurs observateurs; mais c'est à M. Chevreul qu'appartient leur coordination et leur classement.

TEINTURE.

On désigne, sous le nom de *teinture*, l'art qui a pour objet de fixer les matières colorantes sur les fils ou sur les tissus.

Les substances qui subissent les opérations du filage et du tissage sont d'origine végétale, comme le lin, le chanvre et le coton, ou d'origine animale, comme la laine et la soie.

Pour rendre ces substances propres à la fabrication des étoffes et à recevoir les matières colorantes, on les soumet à divers traitements dont voici l'exposé.

TRAITEMENT DES SUBSTANCES DESTINÉES A ÊTRE FILÉES ET SOUMISES A LA TEINTURE.

Rouissage du lin. — Le lin et le chanvre se composent de ligneux en fibres allongées, qu'une résine insoluble dans l'eau fait adhérer entre elles avec une certaine énergie. Avant de convertir ces plantes en fils, il est indispensable de détruire par le rouissage la résine qu'elles renferment.

Dans ce but, on sépare du chanvre et du lin, lorsqu'ils viennent d'être cueillis, les graines qui se détachent facilement par la dessiccation à l'air, puis on place les fibres dans des pièces d'eau, souvent sans écoulement, et on les y laisse plongées jusqu'à ce qu'il se manifeste un commencement de fermentation presque putride, si l'on en juge par le dégagement gazeux qui s'opère et par l'odeur désagréable et insalubre des *routoirs*. Il est important de ne pas laisser cette fermentation durer trop longtemps, car après avoir opéré la décomposition de la substance résineuse, elle pourrait altérer la solidité des fibres textiles. On retire les bottes du routoir, on les laisse sécher à l'air et l'on sépare les fibres des chènevottes au moyen d'un appareil appelé *broie*.

Il est probable que dans le rouissage il se développe de l'ammoniaque qui réagit sur la substance résineuse des fibres et la dissout. On peut du reste opérer le rouissage en soumettant les plantes textiles à l'action faible des alcalis ou en plongeant les tiges dans une eau très légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique ; on a soin dans ce cas de débarrasser les fibres de l'eau acidulée par de nombreux lavages à l'eau pure.

On a essayé d'enlever la substance résineuse par des moyens mécaniques qui auraient eu l'avantage de prévenir l'altération des fibres et les émanations insalubres des routoirs; mais ces moyens sont inefficaces. A l'œil, le chanvre et le lin ainsi préparés ont une apparence satisfaisante ; mais si on les touche, comparativement avec des filasses rouies, on reconnaît facilement qu'ils n'ont pas autant de douceur et de moelleux et qu'ils doivent encore contenir de la substance résineuse. Les

tissus qui en proviennent sont secs ; ils perdent sensiblement de leur poids au lessivage, et présentent tous les inconvénients des *toiles creuses*.

En Belgique et en Allemagne, dans les localités éloignées d'eaux propres au rouissage, on expose le chanvre sur la terre à la rosée et à la lumière. Sous l'influence de ces deux agents et de l'air, il se fait une désagrégation par une sorte de combustion lente de la matière résineuse qui réunit les fibres ligneuses, et au bout d'un certain temps on peut regarder le chanvre comme convenablement roui. Ce procédé présente pourtant plusieurs inconvénients : la matière résineuse est irrégulièrement détruite dans les différentes parties qui ne peuvent être placées dans les mêmes conditions d'humidité et d'exposition à la lumière, et il reste dans les filaments des matières solubles qui, n'étant séparées que dans les opérations de lavage que l'on fait subir au chanvre après la filature et le tissage, laissent une toile d'un tissu lâche qui ne présente plus une résistance suffisante.

Le coton est de la cellulose à peu près pure ; on ne lui fait subir aucune préparation avant de le filer.

Désuintage de la laine. — La laine, dans l'état où l'agriculteur la livre au commerce, est imprégnée d'une substance graisseuse connue sous le nom de *suint* et qu'il importe de lui enlever. Le traitement auquel on la soumet a reçu le nom de *désuintage*.

Pour désuinter la laine, on la lave d'abord pour enlever les matières solubles qui lui sont adhérentes, puis on la plonge et on la remue pendant un quart d'heure dans de l'eau à 40° ou 50°, contenant le quart de son poids d'urine ammoniacale; au bout de ce temps, on la met dans des paniers qu'on porte dans une eau courante pour enlever la combinaison ammoniacale soluble qui a dû se former. Souvent les laveurs de laine se contentent de l'action de l'eau de suint ou de celle d'une petite quantité de savon.

La laine fine contient plus de suint que la laine commune. M. Chevreul a reconnu qu'une laine peut perdre au désuintage 58 pour 100 de son poids. Les laines communes, suivant M. Thenard, contiennent le quart de leur poids en suint, et celle de mérinos les deux tiers.

La laine, ainsi désuintée, a été étudiée par M. Chevreul sous le rapport de sa composition. Cet illustre chimiste a reconnu que, lorsqu'on la fait digérer successivement dans de l'alcool et de l'éther, elle perd 17 pour 100 de son poids, que cette perte est due à la dissolution d'une substance

grasse, essentielle à la laine, qui est composée par le mélange d'une matière grasse, solide et cristalline, fondant à 60°, avec une autre matière grasse, liquide. Ces deux corps gras supportent sans s'acidifier l'action des alcalis, tandis que la laine, traitée à chaud par des dissolutions concentrées de potasse ou de soude, donne naissance à un acide azoté.

En poussant plus loin ses investigations, M. Chevreul a reconnu qu'une dissolution de carbonate de soude, dans laquelle a digéré de la laine traitée comme il vient d'être dit, donne des traces évidentes de sulfure de sodium, car un sel de plomb noircit lorsqu'on le verse dans cette dissolution, et l'acide sulfurique en dégage de l'acide sulfhydrique. A cette démonstration de la présence du soufre dans la laine, déjà si évidente, M. Chevreul ajoute ces nouveaux caractères : la laine, traitée d'abord par un alcali faible, laisse dégager de l'acide sulfhydrique lorsqu'on la fait bouillir avec un acide faible ; mise en ébullition avec un sel de plomb, elle se colore en noir ; enfin elle se colore en brun lorsqu'on la plonge dans une eau tenant en suspension de l'acide stannique ou quelques-unes de ses combinaisons salines.

Il est à remarquer que, pour obtenir ces résultats d'une manière sensible, il est nécessaire que la laine ait subi l'action d'un alcali faible. M. Chevreul pense donc que le soufre fait partie essentielle de la laine, et que sa présence ne devient appréciable que lorsque, par l'action de l'alcali, les autres principes de la laine ont subi un commencement de séparation.

Dans la teinture sur laine, il est important de ne pas confondre la laine provenant d'animaux vivants avec celle qui vient d'animaux morts ou malades ; cette dernière se prête difficilement aux opérations de la teinture.

Décreusage, dégommage, cuite de la soie. — La soie, telle que l'animal la fournit, est soumise au tissage ; mais comme elle contient environ un quart de son poids d'une matière cireuse qui la rend terne, la colore souvent en jaune et lui donne de la roideur, il faut, avant de la soumettre à la teinture, la débarrasser de cette substance en la traitant par les liqueurs alcalines.

Cette opération, que l'on nomme *décreusage de la soie*, est délicate et demande de grands soins, car si la liqueur était trop alcaline, la soie s'altérerait ; aussi emploie-t-on généralement le savon, qui agit moins rapidement, il est vrai, que les acides libres, mais qui ne peut, comme ces derniers, dissoudre la soie ou en amoindrir la solidité.

Les quantités de savon employées varient suivant que la soie est jaune ou blanche. A Lyon, on fait bouillir pendant quatre heures 4 parties de soie jaune avec 1 partie de savon dissous dans l'eau ; la soie écru-blanc est soumise à deux ébullitions, l'une de quinze minutes et l'autre de

quatre heures. Dans chaque opération, on emploie 30 parties de savon pour 100 parties de soie.

Comme une aussi longue ébullition altère ordinairement la soie, on peut substituer à ce traitement, après une macération d'une demi-heure, une ébullition d'une heure dans 15 parties d'eau contenant une quantité de savon qui varie avec la teinte que l'on veut obtenir (M. Roard).

Lorsque la soie écrue a été soumise aux opérations précédentes, on la plonge pendant dix ou quinze minutes dans une eau contenant 15 grammes de carbonate de soude par pièce ; on immerge les soies dans une eau légèrement acidulée d'acide sulfurique, et l'on termine en lavant la soie à l'eau chaude, puis à l'eau froide.

La soie ainsi préparée est en état de supporter les teintes foncées.

Le décreusage, pour la soie sur laquelle on doit appliquer les couleurs claires, se divise en deux opérations distinctes : le *dégommage* et la *cuite*.

Le dégommage s'exécute de la manière suivante. La soie écrue est mise dans des poches et plongée dans un bain d'eau de savon composé de telle sorte que la proportion de savon qui s'y trouve dissous soit à la proportion de la soie qu'on y introduit comme 1 est à 4. Ce bain, qui, au moment de l'immersion de la soie, doit accuser une température de 80° à 90°, est ensuite maintenu en ébullition pendant deux heures. Au bout de ce temps, on retire la soie des poches, et après l'avoir tordue à la cheville, on la soumet à la *cuite*.

Cette opération consiste à remettre la soie en poche et à la faire bouillir pendant deux heures avec la même quantité de savon.

Les traitements qui viennent d'être décrits ont pour but :

1° De fournir des fils ou des tissus de bonne qualité ;

2° De disposer ces fils et ces tissus à perdre les matières qui les colorent dans leur état naturel, et qui modifieraient la teinte des substances colorantes.

Dégraissage. — On procéderait immédiatement à la décoloration des tissus destinés à la teinture, si l'on n'avait à agir que sur le ligneux et la matière colorante. Mais l'expérience a démontré que la fibre ligneuse contient encore une portion de cette substance résineuse qui n'a pas été complétement enlevée par le rouissage ; le filage et le tissage, opérés au moyen d'un mélange appelé *parement*, destiné à *parer* la chaîne, apportent encore dans les fils et les tissus une certaine quantité de corps gras, de gélatine, et quelquefois aussi d'amidon et de farine. Toutes ces substances étrangères au ligneux et à la matière colorante

doivent donc être soigneusement enlevées pour que le blanchiment soit efficace.

On a donné à cette opération préliminaire le nom de *dégraissage*.

En se fondant sur l'action qu'exercent les bases alcalines sur les résines, les corps gras et les matières colorantes naturelles des étoffes écrues, on a essayé de dégraisser les fils et les tissus en employant la soude et la potasse ; mais on a bientôt reconnu que ces bases altèrent les tissus. Depuis deux ou trois années, on emploie une dissolution de colophane dans la soude pour enlever aux cotons une matière particulière sur laquelle les acides ou les alcalis n'ont qu'une faible action. Les toiles blanchies par cette méthode présentent, après la teinture, un fond beaucoup plus blanc que celles qui ont été blanchies sans addition de colophane.

La base qui est principalement employée est la chaux, qui, à l'abri de l'air, n'exerce aucune action sur la fibre ligneuse.

Dégraissage à la chaux. — Cette opération s'exécute dans des appareils de bois fermés, à l'abri de tout contact de l'air et chauffés à la vapeur au moyen d'un tube plongeur partant d'un générateur voisin.

Par ce lessivage, qu'on répète un certain nombre de fois, les corps gras sont saponifiés et les tissus se trouvent débarrassés de toutes les substances solubles qui constituaient le parement, ainsi que d'une certaine quantité de matière colorante naturelle. Mais les savons calcaires qui se produisent sont en partie insolubles et restent adhérents aux fibres. Pour les enlever, on détache mécaniquement, par plusieurs lavages, l'excès de chaux ; on plonge les tissus dans de grandes cuves contenant de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. Cette opération se fait ordinairement à froid ; mais on obtiendrait de meilleurs résultats si l'on élevait la température du bain à 70° ou 80° (M. Persoz). Les savons calcaires sont décomposés, leurs acides gras restent mélangés avec les fibres ; dans cet état, on lave soigneusement les tissus ; on les soumet, dans des appareils à lessiver, à l'action d'une dissolution de carbonate de soude, qui convertit les acides gras en savons solubles : ceux-ci dissolvent la résine, et, après plusieurs lavages, les tissus et les fils sont disposés à recevoir le blanchiment.

Nous reproduisons textuellement un article publié récemment sur le dégraissage :

« Le dégraissage, le nettoyage à fond et la mise à neuf de toute espèce d'objets d'habillement, constituent une branche très importante de l'art du teinturier dégraisseur. Il ne s'agit plus ici d'enlever telle ou telle

tache sur une étoffe, il faut faire plus encore, il faut donner à telle ou telle pièce d'habillement le lustre qu'elle a perdu. Or, il va sans dire que les mêmes procédés ne sont pas indistinctement applicables à toutes les étoffes ; chacune, au contraire, exige en quelque sorte une manutention à part et bien distincte. Les étoffes de coton, de chanvre et de lin, blanches et en bon teint, se nettoient tout simplement dans un bain de savon, que l'on tient à une douce chaleur après avoir enlevé les taches.

» Les étoffes de coton colorées se nettoient généralement de la même manière ; mais on les passe rapidement dans un bain d'eau de rivière, auquel on ajoute quelques pincées d'alun en poudre ou quelques gouttes d'acide acétique, sulfurique ou citrique, pour neutraliser l'action alcaline du savon ; on rince ensuite les étoffes à l'eau claire et on leur donne le lustrage et l'apprêt convenables. Les robes, fichus et autres objets d'indienne et de mousseline, guingamp, etc., sont nettoyés de la même manière, puis travaillés dans des baquets à fouler, rincés à grande eau, passés dans un bain saturé d'acide acétique, séchés, apprêtés à la colle de fécule, et lustrés. Les tulles et dentelles sont lavés dans plusieurs bains de savon, en ayant la précaution de les placer dans un sac de canevas pour ne point les tirailler ; puis on les soumet à l'action de la vapeur d'eau. Le crêpe noir est nettoyé dans le fiel de bœuf purifié et porté à la température de l'eau tiède. Les voiles, gazes, blondes et satins blancs sont macérés ordinairement dans un bain de savon blanc ; puis passés deux ou trois fois dans un autre bain très chaud ; on les soumet ensuite à l'action du gaz sulfureux ; enfin on rince les étoffes dans une eau colorée par une dissolution de carmin, d'indigo et de cochenille pour les azurer ; on les presse dans un sac à tordre, et on les fait sécher rapidement. On nettoie aussi le satin blanc au moyen de la craie en poudre très fine. Ainsi, on place l'étoffe sur une table recouverte d'une couverture de laine, et on la saupoudre au fur et à mesure qu'on la nettoie, en la frottant avec une brosse de flanelle ; au moyen de la mie de pain, on rend ensuite à l'étoffe la fraîcheur qu'elle a perdue.

» Les casimirs, les mérinos, les cachemires, les châles brodés, et généralement tous ces tissus légers de laine, soie et coton, sont dégraissés tout simplement dans une décoction chaude de saponaire, puis drapés, calandrés ou passés à la presse à vis ; on termine les châles en frisant la frange encore humide avec un fer à dent légèrement chauffé.

» Les collets de velours et les parements d'habits se traitent de la même manière que les étoffes de soie ; mais lorsque la crasse est très considérable, on la frotte rudement avec un gros linge enduit de beurre, d'huile, ou mieux encore, d'ammoniaque liquide, et on lave à l'essence de térébenthine ou de citron. Pour relever les poils du velours, on en place l'envers sur une plaque de métal trouée comme une écumoire, et

on l'expose ainsi à l'action d'un courant de vapeur d'eau ; on brosse en même temps les poils avec une brosse de chiendent.

» Pour remettre à neuf les chapeaux d'hommes en peluche de soie, voici comment on procède. On fait dissoudre 2 à 3 parties de carbonate de soude du commerce dans 100 parties d'eau bouillante ; on passe rapidement la peluche dans ce bain à deux ou trois reprises différentes, et on la presse avec la main pour en extraire la plus grande partie de l'eau alcaline ; on rince à l'eau claire, puis on presse dans un sac à tordre ; on l'étire et l'on fait sécher à l'air libre après l'avoir étendue sur un châssis. Lorsque la peluche est sèche, on pose la carcasse ou galette du chapeau sur une forme ordinaire, et on l'enduit d'une couche légère de vernis à la gomme laque dissous dans l'alcool, puis on applique dessus la peluche que l'on y fait adhérer en passant un fer chaud ; il ne reste plus qu'à lustrer. Cet apprêt consiste à mettre le chapeau tout monté sur sa forme, sur une espèce de tour, et à le placer entre deux tampons de velours de laine ; il se polit en tournant sur lui-même avec une vitesse extrême.

» Quant aux gants de peaux d'agneau ou de chevreau, il suffit, pour les nettoyer, d'imprégner d'un peu d'eau un morceau de flanelle qui ne soit pas trop claire et de la passer légèrement sur du savon en poudre, puis on frotte avec cette flanelle les doigts de gants, que l'on a eu la précaution de tendre sur des bâtons faits exprès, et la saleté s'y attache immédiatement.

» Pour les chapeaux de paille, on commence par les débarrasser de toute espèce d'ornements, et lorsqu'ils sont tiquetés par suite de l'humidité, on les fait tremper pendant deux ou trois heures dans une eau acidulée avec l'acide oxalique ou le sel d'oseille. On les place ensuite dans des formes de bois blanc, puis on les pose à plat sur une table, et on les frotte partout avec une éponge imprégnée d'une légère dissolution de potasse marquant environ un degré ; puis on repasse ces chapeaux à l'eau acidulée en frottant avec une éponge ; pour détruire la teinte jaune de la paille, on leur fait prendre un bain de savon et on les expose ensuite au soufrage. Enfin, pour donner le dernier apprêt aux chapeaux, on les mouille bien uniformément avec une éponge imbibée d'un liquide tiède, formé de gélatine blanche, d'un peu d'alun et de savon blanc, et on les repasse avec un fer chaud, en mettant une feuille de papier entre la paille et le fer.

» Le damas, les levantines, les florences, les pékins, et généralement toutes les soieries délicates sont nettoyées à l'aide d'une éponge fine avec une composition chaude formée de savon gras, de fiel de bœuf, de miel et d'alcool, à peu près par portions égales, et modifiée par une suffisante quantité d'eau. Pour les étoffes de soie brodées en couleurs, on emploie la même composition avec moins de fiel de bœuf, qui ternit

les couleurs ; de plus, on substitue au savon gras le jaune d'œuf, qui éclaircit au contraire les couleurs.

» Pour rendre à l'or et à l'argent l'éclat et le brillant, il suffit de faire dissoudre dans de l'eau du savon blanc, de manière à en former une pâte épaisse, que l'on pose avec un pinceau sur les objets de cette nature (broderies, épaulettes ou autres) ; on la laisse sécher, et on l'enlève ensuite en frottant avec un petit pinceau de poils de sanglier.

» Pour un habit ou une redingote de drap, de casimir ou flanelle, etc., de couleur bon teint et foncée, quand les taches ont été enlevées par les procédés que nous avons précédemment indiqués, on mouille partout l'habit également, en le frottant rapidement dans le sens des poils, avec une brosse rude que l'on trempe dans du fiel de bœuf, ou mieux dans de l'ammoniaque liquide étendue de 8 à 12 parties d'eau tiède. Lorsqu'il est bien brossé et nettoyé, on le rince à l'eau claire et on le laisse égoutter. Cela fait, il s'agit de donner au drap l'apprêt et le brillant du neuf : pour cela, on fait bouillir de la graine de lin et un peu de bois d'Inde (ou toute autre matière colorante, selon le principe de la couleur de l'habit), jusqu'à ce que la composition file comme le blanc d'œuf et soit légèrement colorée. On passe cette composition au travers d'un linge pour la purifier, et, avec une brosse demi-rude, on l'étend uniformément et dans le sens du poil sur toutes les parties de l'habit. Cette opération terminée, avec les deux mains on étire bien le vêtement sur toutes les coutures, et on le fait sécher sur un demi-cerceau. Quand il est sec, on pose dessus un linge bien propre, mouillé avec de l'eau de savon, et on le repasse avec un fer chaud ; alors, l'habit est lustré et apprêté à neuf. Lorsque quelques parties de l'habit sont trop usées, on fait rassortir la couleur du drap, et on les remplace par un morceau neuf ; puis avec le chardon à cardes, on fait sortir une partie du poil dont on recouvre les coutures. Lorsque quelques portions de l'habit sont couvertes d'une crasse épaisse, on les soumet préalablement à l'action de la vapeur d'eau pour amollir cette crasse et la disposer à se dissoudre plus facilement. »

Les parties les plus volatiles de l'huile de houille distillée soit seule, soit avec de l'acide sulfurique, sont employées depuis quelques années sous le nom de *benzine* pour dégraisser les étoffes.

Blanchiment sur le pré. — Le procédé de blanchiment le plus anciennement connu et qui est encore pratiqué dans beaucoup de localités, surtout pour les tissus de chanvre et de lin, consiste à soumettre les tissus à l'action réitérée de l'air, de l'eau, de la lumière et de lessivages alcalins. Les toiles sont étendues sur une prairie. Si elles subissent

pendant quelques jours l'action simultanée de la lumière solaire, de l'air et de l'eau, on remarque que le principe colorant se modifie assez promptement, et au moyen de lessivages combinés avec l'exposition sur le pré, on parvient à obtenir un tissu parfaitement blanc.

Blanchiment par le chlore et l'hypochlorite de chaux. — Vers l'année 1785, Berthollet proposa l'emploi du chlore pour décolorer les fils et les tissus de nature organique végétale. Cette belle découverte ne fut pas d'abord justement appréciée à sa juste valeur. Berthollet avait conseillé l'emploi du chlore en dissolution ; mais à cette époque les procédés de dégraissage étaient encore inconnus ; de plus, l'action du chlore sur les substances organiques avait été peu étudiée, aussi les fabricants n'obtenaient assez souvent que des tissus inégalement blanchis et souvent altérés.

Pendant longtemps, d'après les indications de Berthollet, les fils et les tissus étaient soumis à l'action alternative des lessives et du chlore dissous dans l'eau jusqu'à leur complète décoloration ; le célèbre chimiste pensait que l'oxygène du chlore, que l'on considérait alors comme de l'acide muriatique oxygéné, agissait sur la matière colorante en lui enlevant de l'hydrogène, et que la matière colorante ainsi modifiée avait acquis la propriété de se dissoudre dans les alcalis. Cette théorie ne peut plus être admise, puisqu'il est prouvé que le chlore est un corps simple ; mais le fait de la décoloration des fibres ligneuses par le chlore est resté acquis à la science et à l'industrie. La présence de l'eau est nécessaire dans cette réaction ; car le chlore sec n'agit pas sur des toiles complétement sèches, à moins cependant qu'on ne fasse intervenir la lumière.

On admet généralement aujourd'hui que le chlore agit sur les matières colorantes, décompose l'eau en formant de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène à l'état naissant qui se porte sur la matière colorante. Dans cette hypothèse, l'action du chlore sur la matière colorante peut être assimilée à celle de l'oxygène ou de l'eau oxygénée sur ces mêmes substances.

Depuis plusieurs années, on a substitué au chlore, dans le blanchiment des fils et des tissus, l'hypochlorite de chaux ; mais ce sel n'ayant aucune action sur les matières colorantes, il est nécessaire de faire intervenir l'acide carbonique de l'air ou tout autre acide pouvant se combiner avec la chaux et dégager l'acide hypochloreux. Seulement, comme ce dernier acide, qui n'altère pas les matières colorantes, agit très énergiquement, surtout à une température élevée, sur les fibres, lors même qu'il est étendu d'eau, toute l'attention des fabricants doit être portée sur cette action.

L'hypochlorite de chaux employé au blanchiment doit être dissous dans l'eau ; souvent l'hypochlorite de chaux du commerce contient du

chlorate de chaux qui s'attache aux tissus, et lorsqu'on les plonge dans un bain acide il se produit de l'acide chlorique qui altère les tissus, surtout aux points saillants et ouvragés.

La dissolution d'hypochlorite de chaux n'est pas toujours employée, dans les ateliers de blanchiment, au même degré de densité ; elle agit avec lenteur lorsqu'elle est étendue d'eau de manière à marquer 1° ou 2° à l'aéromètre; mais alors elle présente l'avantage de ne pas altérer les tissus.

Lorsque la dissolution d'hypochlorite de chaux a pénétré intimement les tissus, on les expose à l'action de l'acide carbonique de l'air en les laissant étendus dans l'atelier sur des cailloux siliceux, ou bien on les plonge dans un bain acidulé d'acide sulfurique, ou mieux encore d'acide chlorhydrique : dans l'un et l'autre cas, l'acide hypochloreux est éliminé et il agit sur la matière colorante. Les tissus sont plongés ensuite dans un bain alcalin qui dissout la matière colorante que l'acide hypochloreux a modifiée. Cette opération peut être recommencée un certain nombre de fois, suivant le degré de blancheur qu'on désire obtenir, ou suivant le besoin des opérations de teinture subséquentes.

Les tissus qui ont été blanchis sont destinés à recevoir une seule et même couleur sur toute l'étendue de leur surface, ou bien à être chargés de dessins à une ou plusieurs couleurs. Dans le premier cas, c'est à la *teinture* proprement dite qu'ils doivent être livrés ; dans le second cas, ils sont soumis à l'*impression*.

TEINTURE.

Toutes les opérations que l'on fait subir à une fibre textile ou à un tissu pour les teindre reposent sur le principe suivant :

Lorsqu'une matière colorante en dissolution passe sur un tissu ou sur une fibre textile, elle s'y arrête d'elle-même par simple affinité, ou bien elle exige, pour s'y fixer, l'emploi d'un agent intermédiaire, nommé mordant, qui présente une certaine affinité pour le tissu et forme avec la matière colorante une combinaison insoluble.

Il est rare que l'affinité des matières colorantes pour les tissus soit assez grande pour que la combinaison résiste aux lavages; aussi procède-t-on au mordançage avant de mettre l'étoffe en contact avec la matière colorante.

Mordants. — Le *mordant* est, comme nous l'avons dit, un agent qui doit avoir pour principales propriétés de former avec les matières colorantes et les tissus une combinaison qui soit le moins possible altérée par

l'air, le soleil, l'eau pure ou l'eau de savon ; de ne pas abandonner un acide qui puisse attaquer les tissus; d'être composé de manière que l'oxyde qui doit entrer en combinaison se sépare facilement de l'acide ; d'être incolore, lorsqu'il s'agit d'appliquer le mordant sur des étoffes auxquelles on veut donner des teintes qui tiennent de la couleur propre de la matière colorante, ou de ses modifications par les acides ou les alcalis.

Les mordants incolores les plus employés sont : l'alun, l'acétate d'alumine, les chlorures d'étain ; les mordants colorés sont : l'acétate, le sulfate de fer, la noix de galle et les sels de cuivre.

L'alun est de tous les mordants celui dont on fait le plus d'usage; voici comment on pratique l'*alunage* des différentes fibres textiles.

Alunage. — Pour opérer l'alunage, on élève ordinairement la température du bain dans lequel on plonge les tissus. La soie cependant doit être alunée à froid. Avant d'aluner la laine, et pour éviter qu'elle ne retienne quelques portions de matière grasse, on la fait bouillir pendant une heure dans de l'eau de son ; on la dégorge, puis on la maintient pendant deux heures à peu près, en la remuant fréquemment, dans une dissolution bouillante de 250 parties d'alun pour 8,500 parties d'eau : on ajoute à l'alun de la crème de tartre qui agit sur le carbonate de chaux que l'eau tient en dissolution, et probablement aussi par voie de double décomposition en convertissant une partie de l'alun en tartrate d'alumine, dont la base abandonne plus facilement son acide que l'alun pour se combiner avec les fibres. La laine ainsi alunée doit être abandonnée pendant deux jours à elle-même pour favoriser la combinaison du mordant avec l'étoffe.

Ainsi que nous l'avons dit, l'alunage de la soie se fait à froid ; la soie, maintenue pendant quinze ou seize heures dans une dissolution contenant 1/60e d'alun, est retirée au bout de ce temps et lavée avec soin. Ce bain peut servir plusieurs fois en ajoutant de temps en temps de l'alun pour remplacer celui qui est absorbé. Cependant, comme la soie abandonne dans cet alunage quelques portions de sa substance, il arrive un moment où le bain exhale une odeur putride, et alors il ne peut plus servir que pour l'alunage de couleurs foncées.

L'alunage du coton, du chanvre et du lin s'opère en plongeant ces tissus dans de l'eau tiède, qui tient en dissolution 1 partie d'alun pour 4 parties de tissu ; au bout de vingt-quatre heures, on retire les étoffes du bain pour les teindre et les laver à l'eau courante.

On emploie pour l'alunage assez généralement l'alun du commerce ; mais comme ce sel contient une certaine portion de fer, il ne peut convenir pour obtenir des teintes claires, telles que le jaune de gaude : on lui substitue alors l'alun de Rome ou tout autre alun dont la pureté aura été préalablement constatée.

Mordants d'alumine. — On prépare l'acétate d'alumine destiné au mordançage en décomposant l'alun par l'acétate de plomb; les quantités de ce dernier sel que l'on doit employer pour cette décomposition sont variables ; il paraît que, dans différentes opérations de teinture, il importe que le mordant d'*acétate d'alumine* retienne une certaine quantité de sous-sulfate d'alumine dissous par l'acide acétique.

Comme on se sert de l'acétate de plomb pour produire des mordants d'alumine, il importe que cet acétate soit exempt de cuivre et de fer; les cristaux doivent être très blancs : ils contiennent du cuivre ou du fer s'ils sont azurés ou chamois. Comme il importe de s'assurer de la pureté du sel de plomb pour certaines teintures délicates, M. Persoz conseille de traiter 10 grammes d'acétate de plomb en dissolution très concentrée par 3 grammes d'acide sulfurique étendu de pareille quantité d'eau ; lorsque le sulfate de plomb est formé, on étend d'eau, on décante, on filtre et l'on fait évaporer la liqueur jusqu'à siccité pour chasser l'acide acétique ; on essaie ensuite le résidu avec l'acide sulfhydrique et le cyanoferrure de potassium.

Pour la préparation de l'acétate d'alumine, on a substitué avec économie dans beaucoup de circonstances le pyrolignite de plomb à l'acétate de plomb. On emploie aussi quelquefois l'acétate de soude.

Mordant d'étain. — Le protochlorure d'étain est surtout employé dans le mordançage en raison de l'affinité de sa base pour les tissus, qui est telle que l'oxyde d'étain se substitue en presque totalité à l'alumine contenue dans une laque alumineuse déjà fixée sur une étoffe; cette affinité est d'autant plus forte que le protochlorure est décomposé par l'eau en sel acide soluble et en sel basique qui se combine avec le tissu. Pour éviter l'altération que fait éprouver aux étoffes, et surtout au coton, l'acide chlorhydrique mis en liberté dans cette décomposition, M. Persoz a proposé d'employer un acétate alcalin qui fonctionne à la manière d'une base.

Le chlorure d'étain sert surtout à fixer sur les tissus la couleur écarlate de la cochenille et quelques couleurs de garance ; il est employé dans les applications des couleurs sur les tissus, et surtout de celles qui s'opèrent à la vapeur.

Mordant de fer. — On fait un grand usage comme mordant, pour les teintures foncées, de l'acétate de fer, dont la base, comme l'alumine, abandonne assez facilement l'acide pour se combiner avec les tissus. Ce sel peut être préparé, comme l'acétate d'alumine, au moyen du sulfate de fer et de l'acétate de plomb ; mais on l'obtient généralement en faisant agir directement l'acide acétique sur de vieilles ferrailles placées dans des tonneaux.

Il existe encore plusieurs autres mordants, tels que le savon et les acides.

L'opération de la teinture se fait ordinairement en plongeant les fibres textiles mordancées dans une dissolution de matière colorante dont la température est élevée graduellement ou portée à l'ébullition, et en les y laissant pendant un certain temps.

Lorsque la matière colorante est insoluble dans l'eau, on la combine avec un agent chimique qui la dissout. Dans cet état, elle peut pénétrer dans l'intérieur des fibres, et en faisant intervenir un corps qui dégage la matière colorante de sa combinaison, elle reprend l'état solide, et se fixe dans l'intérieur du tissu, dans lequel elle avait pénétré à l'état de dissolution ; il est possible pourtant qu'en devenant gélatineuse, la matière colorante ait une légère affinité pour l'étoffe, et se fixe en petite quantité à sa surface (indigotine de cuve, carthamine).

D'autres fois, on a recours à des dissolvants particuliers qui abandonnent ensuite la matière colorante dont l'affinité pour le tissu surmonte alors la force de dissolution du liquide (matière colorante de l'orcanette, orcanine, matière colorante de l'orseille, orcine; matière colorante du rocou, bixine).

Dans le cas le plus simple, les matières colorantes se dissolvent dans l'eau, et se fixent sur les tissus lorsqu'on élève la température du bain (racine de noyer, brou de noix, etc.).

La teinture des fibres textiles peut s'opérer directement sur les fibres, ou lorsqu'elles ont été converties en fils ou en tissus; mais l'action mécanique qu'elles ont subie dans cette conversion les rend bien moins propres à la teinture; leur couleur est moins riche et moins solide ; et dans le commerce, on fait une grande différence entre les étoffes teintes en fibres et celles teintes en pièces.

Il reste à faire connaître les procédés qui sont employés pour obtenir les trois couleurs primitives qui sont : le rouge, le jaune et le bleu, ainsi que les couleurs binaires, l'orangé, le vert et le violet ; celles qui pourraient contenir les trois couleurs primitives en diverses proportions, ou les couleurs dites *rabattues ;* enfin, le noir et ses dégradations, ou le gris.

ROUGE.

Pour obtenir la couleur rouge, on se sert principalement de la garance, de la cochenille, des bois de Brésil et de santal.

Garançage. — La teinture en rouge sur lin et sur coton, au moyen de la garance, consiste à plonger une étoffe mordancée dans un bain de garance : le temps d'immersion, la température, la quantité de garance varient suivant les teintes qu'on veut obtenir. Il est indispensable d'élever la température du bain très graduellement jusqu'à l'ébullition; car si l'on faisait bouillir le bain immédiatement, il serait impossible de teindre d'une manière régulière.

La garance, pour donner une teinte vive et solide, doit contenir, sui-

vant M. Persoz, une certaine quantité de craie; si elle a été récoltée sur un terrain siliceux, comme celle d'Alsace, on doit en ajouter au bain, à moins que l'eau n'en contienne une certaine proportion. Cette addition doit être faite avec précaution; un trop grand excès de craie enlèverait au bain une portion de sa matière colorante en affaiblissant son pouvoir tinctorial. On fait usage, dans beaucoup de fabriques, d'eau distillée obtenue au moyen de la condensation de la vapeur des machines.

Le garançage sur laine réclame toutes les précautions que nous venons d'indiquer pour obtenir un beau rouge franc.

On y procède au moyen de deux opérations. L'une, appelée *bouillon*, a pour but de mordancer l'étoffe, qu'on fait bouillir à cet effet pendant trois heures dans un bain contenant pour 100 kilogrammes de laine, 25 kilogrammes d'alun et 6 kilogrammes de tartre, et qu'on laisse séjourner pendant sept ou huit jours dans un endroit humide et fermé, après l'avoir retirée du bain.

L'autre, désignée sous le nom de *rougie*, s'opère en plongeant l'étoffe dans un bain contenant 50 pour 100 du poids de la laine de garance d'Avignon. Cette opération exige toute l'activité et l'attention de l'ouvrier pour présenter presque au même moment toutes les parties de l'étoffe au bain de garance et éviter les vergetures. Il faut s'arrêter au moment où le bain va entrer en ébullition pour éviter la fixation du principe jaune de la garance; on termine en lavant soigneusement l'étoffe sortant du garançage. Suivant M. Dumas, on obtient une couleur rouge plus vive et plus brillante en ajoutant au bain de garance quelques kilogrammes de composition écarlate.

Rouge d'Andrinople. — C'est avec la garance qu'on obtient le *rouge turc* ou d'*Andrinople*. Les tissus sont plongés dans un *bain blanc :* ce bain, composé d'huile, d'eau et de carbonate de soude dans la proportion de 2 parties de ce sel pour 100 d'huile, doit laisser, sous l'influence de la chaleur, à la surface de la toile, une huile modifiée qui présente la propriété d'*attirer* en teinture à la façon d'un mordant. Lorsque le tissu a été convenablement foulardé dans le bain, on le laisse reposer pendant dix à douze heures, puis on le met sécher à une température de 60°; on réitère cette opération deux ou trois fois, et l'on termine en dégraissant le tissu au moyen d'une dissolution de carbonate de potasse à 2°.

Le tissu doit ensuite être soumis à l'engallage ou mordançage, qu'on effectue avec une décoction de noix de galle et une dissolution d'alun portées à la température de 70°; on le plonge ensuite dans un bain de craie chauffé.

Amené à ce point, le tissu est soumis à un premier garançage, auquel on procède en le plongeant dans un bain de garance tiède où on le maintient durant trois heures; pendant le dernier quart d'heure seule-

ment, le bain doit être bouillant. On retire l'étoffe et on la lave soigneusement.

On la soumet ensuite à un second engallage ou alunage, à l'action d'un second bain de craie et de garance, puis on procède aux *avivages*. Le premier est donné aux tissus au moyen d'une ébullition à vase clos, pendant huit heures, dans un bain qui tient en dissolution du savon et du carbonate de potasse en quantité égale au quart du poids du savon : dans le second et le troisième avivage, on substitue le chlorure d'étain au carbonate de potasse, et enfin on termine en passant l'étoffe au bain de son et en l'exposant à l'air.

Écarlate. — Cette couleur rouge est donnée aux tissus par la cochenille.

Avant d'exposer le procédé qu'on emploie pour teindre une étoffe en écarlate, nous donnerons le moyen dont on se sert pour préparer le mordant spécial de cette couleur. Ce mordant est un composé de chlore et d'étain combiné ou mélangé à d'autres sels dont la composition varie suivant le procédé de fabrication. On emploie les proportions suivantes :

	kil.
Acide azotique	4,000
Chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé	0,500
Étain pur laminé	0,500
Eau	1,000

On verse l'acide azotique sur le chlorhydrate d'ammoniaque réduit en poudre et l'on ajoute l'étain par petites portions, pour éviter l'élévation de température de la liqueur ; puis on verse l'eau lorsque la dissolution est complète.

Le bichlorure d'étain est la base de cette préparation. Cependant on ne peut nier que les autres sels et l'excès d'acide non saturé n'agissent également sur la matière colorante de la cochenille employée pour faire l'écarlate.

Voici le procédé employé pour obtenir cette belle couleur :

Les fils de laine sont mis en macération pendant deux jours dans un lait de chaux contenant environ un quart du poids de la laine de chaux vive et 200 litres d'eau. Ces fils sont retournés de temps en temps, puis retirés et lavés.

On procède ensuite à la première opération appelée *bouillon*.

Dans une chaudière d'étain de 500 litres, on met, lorsque l'eau est portée à l'ébullition, $2^{kil},500$ de crème de tartre en poudre, puis environ $0^{kil},100$ de cochenille. On fait bouillir quelques minutes, et l'on ajoute $1^{kil},250$ de la dissolution d'étain décrite plus haut. Enfin on y plonge 10 kilogrammes de fils de laine qui sont maintenus dans la bouse au moyen de bâtons placés dans les écheveaux et dont les deux bouts s'ap-

puient sur les bords de la chaudière. Une partie des fils restent donc hors du bain, ce qui produirait des inégalités de fixage sur l'étoffe, si l'on ne les retournait pas souvent bout pour bout : ce qui s'appelle *lisser*. Les bâtons portent le nom de *lissoirs*.

Après une heure ou deux, on enlève la laine et l'on fait un nouveau bain appelé *rougie*, qui est porté à l'ébullition ; on y ajoute $0^{kil},500$ de cochenille réduite en poudre et $0^{kil},500$ de dissolution d'écarlate. On y passe la laine jusqu'à ce qu'elle soit d'une belle couleur, et que le bain soit *tiré*, c'est-à-dire jusqu'à ce que la matière colorante qui y était dissoute soit entièrement fixée sur l'étoffe. On retire ensuite le tissu, on le laisse refroidir ; on le lave et on le sèche.

Parmi les diverses matières fixées comme mordants sur l'étoffe, l'acide stannique joue le principal rôle, sa combinaison avec la carmine étant d'un beau rouge vif. Les acides tartrique, chlorhydrique et azotique donnent à cette couleur une nuance jaune que le lavage à l'eau peut modifier.

On peut faire l'écarlate avec un seul bain ; mais, dans ce cas, elle n'a pas cette nuance violacée qui semble glacer le fond rouge vif, et lui donne un aspect remarquable.

On obtient des modifications de l'écarlate, le *ponceau*, les *nacarats* et les *cerises*, en faisant entrer dans les bains du carthame et du bois de Brésil.

Rouge de Brésil. — On obtient encore une belle couleur rouge au moyen du *bois de Brésil*. Le procédé pour teindre en rouge avec ce bois est le même que celui de la garance ; mais le rouge qui se produit est détruit par un acide et vire à l'amarante par l'action des alcalis.

Les couleurs données par le bois de Brésil sont surtout employées sur soie ; elles sont peu stables.

BLEU.

Bleu d'indigo. — L'indigo est une des substances employées pour produire la couleur bleue ; d'après ce que nous avons indiqué sur la nécessité de rendre solubles les matières colorantes pour qu'elles entrent en combinaison avec les fibres textiles, on doit concevoir que l'indigo, étant tout à fait insoluble, doit subir une modification pour être employé dans la teinture. Nous avons dit que ce corps peut, en s'hydrogénant en présence des bases, passer à l'état d'indigo blanc soluble, et redevenir indigo bleu par son contact avec l'air ou avec d'autres corps tels que le chlore, qui lui enlèvent de l'hydrogène. C'est sur ce principe qu'est basé l'art de *monter les cuves* dans lesquelles on plonge les tissus destinés à recevoir le bleu d'indigo.

La cuve *vitriolique* est composée de 4000 litres d'eau, 20 kilogrammes

d'indigo, 16 kilogrammes de protosulfate de fer et 20 kilogrammes de chaux vive. Le sel de fer, décomposé par la chaux, abandonne son oxyde, qui peut passer à l'état de peroxyde en décomposant l'eau, puis hydrogéner l'indigo ; celui-ci, arrivé à l'état d'indigo blanc, se combine avec la chaux et forme une espèce de combinaison saline soluble.

Pour procéder à cette opération, on réduit l'indigo en poudre impalpable; on éteint soigneusement la chaux; ces substances, ainsi que le sulfate de fer, sont projetées dans la cuve dont on élève la température au moyen d'un jet de vapeur.

Dans certaines fabriques, on brasse vivement ce bain pour faciliter l'action chimique et déterminer la précipitation du sulfate de chaux. M. Persoz pense qu'on arrive plus promptement au but par l'intervention de la chaleur, qui prévient l'introduction de l'air dans la cuve et la précipitation de l'indigo.

L'opération est terminée au bout de dix à douze heures; vingt-quatre heures après, le sulfate de chaux et l'excès d'oxyde de fer sont précipités: la liqueur qui les surnage est claire, d'un beau jaune, et si on la laisse exposée à l'air, elle ne tarde pas à se couvrir d'une pellicule cuivreuse d'indigo oxygéné appelée *fleurie*. Dans cet état, la cuve est disposée pour la teinture. On doit, si l'on ne s'en sert pas tout de suite, la tenir à l'abri du contact de l'air, et, à mesure qu'on en fait usage, il faut la *nourrir* par l'addition de nouvelles substances destinées à remplacer celles que la teinture a absorbées et modifiées. Les matières destinées à hydrogéner et à dissoudre l'indigotine portent le nom de *brevet ;* il devient nécessaire de les ajouter aux cuves qui ont été aérées par le travail de la teinture, afin de désoxyder et de dissoudre de nouveau l'indigotine précipitée.

Dans un atelier de teinture, on élève plusieurs cuves à différents degrés de force, de manière à faire passer les tissus successivement dans chacune d'elles, suivant la teinte que l'on veut obtenir.

Après chaque immersion dans la cuve, on expose le tissu à l'air ou dans une eau aérée, pour que l'indigo blanc puisse absorber l'oxygène, et l'on réitère la trempe jusqu'à ce qu'on ait obtenu la teinte qu'on recherche. Il est important de nettoyer les tissus après chaque cuvage, en les trempant dans une dissolution très légère de savon ou de carbonate de soude, et de les faire sécher à l'ombre pour préserver l'indigo de l'influence solaire.

Les étoffes de laine, avant de passer à la cuve d'indigo, doivent être dépouillées d'une certaine quantité de matière grasse qui empêcherait la fixation de l'indigotine. On les fait bouillir dans un sac de toile avec du son, dont la quantité est égale au quart du poids de la laine. Au bout d'un quart d'heure, on retire les laines qui sont lissées et on les plonge pendant une heure environ dans ce bain; elles sont ensuite retirées, lavées et alunées. Cette opération est nommée *ébrouissage*.

Pour la teinture de la laine en bleu, on procède autrement que pour le lin et le coton. L'hydrogénation de l'indigo s'opère au moyen de substances organiques végétales hydrogénées, telles que le pastel, la vouède et la garance ; de là les noms de *cuves de pastel*, *de vouède*, etc.

Cuve de pastel. — Pour monter une cuve de pastel, on introduit dans une cuve de la garance, du son et de la chaux ; après quelque temps d'ébullition, on ajoute le pastel, puis on *pallie* la cuve, en la remuant avec un *râble*.

Au bout de quatre heures, on pallie de nouveau, en ayant le soin dans les intervalles de maintenir, au moyen de couvertures épaisses, la cuve à l'abri du contact de l'air. Le bain pendant quelque temps ne se fait remarquer que par l'odeur que lui ont communiquée les substances dont il se compose et par sa couleur brune. On continue de pallier toutes les trois heures à peu près, et, au bout de vingt à vingt-quatre heures, une odeur ammoniacale se développe, la liqueur devient jaune et à la surface se manifestent des bulles, il se produit en même temps une couleur bleue qui annonce l'oxygénation de l'indigo du pastel. C'est dans ce moment qu'on verse l'indigo convenablement broyé dans le bain, dont les éléments entrés en fermentation peuvent fournir à l'indigo l'hydrogène qui le transforme en indigo blanc, tandis que la chaux et l'ammoniaque que le bain peut encore contenir le font entrer en dissolution. Après trois heures de séjour de l'indigo dans la cuve, on ajoute une quantité de chaux à peu près égale à la première, on pallie et on laisse la cuve en repos pendant trois heures.

On remarque alors à la surface du bain une pellicule cuivrée abondante ; la liqueur a un aspect rouge prononcé ; sa transparence accuse un vert-émeraude qui disparaît pour faire place à la couleur bleue. L'odeur de la cuve est fortement ammoniacale ; dans ce cas, elle est légèrement *rebutée*, et c'est alors qu'on y plonge pendant une heure les étoffes disposées pour recevoir la teinture ; on les retire ensuite pour les exposer à l'air (*éventer*). On reproduit, suivant le besoin, cette immersion qui donne à chaque fois une teinte plus foncée, dont on peut atteindre les limites appelées *bleu d'enfer*.

On suit pour la *cuve de vouède* les mêmes procédés que pour la cuve de pastel ; on attribue aux tissus teints dans la première cuve plus de brillant que dans la cuve au pastel, et à celle-ci plus de durée que la cuve de vouède.

On appelle *cuve d'Inde* celle pour laquelle on emploie des cendres gravelées (carbonate de potasse), de la garance, du son et de l'indigo. Après avoir fait bouillir pendant deux heures le son et la garance, on ajoute les cendres gravelées qui doivent encore supporter une ébullition d'une heure et demie ; puis, enfin, l'indigo broyé et délayé dans l'eau de la cuve ou dans une dissolution alcaline à 6°. On maintient la cuve fer-

mée à une douce température ; on pallie toutes les huit heures jusqu'à ce que la liqueur ait acquis une belle couleur jaune, et présente à sa surface cette écume bleue cuivrée que nous avons déjà indiquée.

La cuve d'Inde dure moins longtemps que celle du pastel; on est souvent obligé de la reprendre et d'y ajouter du son, de la garance et de l'alcali pour réduire l'indigo qui s'est précipité, tandis qu'une cuve de pastel bien dirigée peut durer plusieurs mois en y teignant matin et soir.

Les bleus de cuve sont quelquefois remontés par d'autres matières colorantes que l'indigo, c'est-à-dire que l'on avive leur couleur ou qu'on la fonce dans un but d'économie.

L'orseille donne au bleu de cuve une nuance violette qui lui est très favorable.

Le bois de santal est également employé, mais il durcit beaucoup la laine.

Le bois de Campêche, qui donne avec les sels de cuivre un composé bleu insoluble, augmente l'intensité du ton des bleus faits à la cuve et permet d'économiser l'indigo ; mais comme ce composé n'est pas bon teint, il ne tarde pas à se détruire et à altérer la pureté de la nuance de l'indigotine.

Bleu au bleu de Prusse. — L'indigo n'est pas la seule substance dont on se serve en teinture pour obtenir les couleurs bleues ; pour la teinture de la laine, de la soie et du coton, on fait usage du bleu de Prusse qu'on applique par différents procédés.

Les soies en écheveaux doivent être d'abord bien dégorgées de leur savon de cuite par plusieurs rinçages et battages ; elles sont tordues et plongées à froid dans un bain dans lequel on a versé une dissolution de sulfate de peroxyde de fer ; elles y sont lissées de cinq en cinq minutes pendant les premiers temps de leur immersion, pour que l'absorption du sel de fer se fasse uniformément. (M. Chevreul.)

On sort ensuite les étoffes du bain, on les exprime et on les lave avec soin dans une grande quantité d'eau. On fait ensuite un bain dans lequel on met $\frac{1}{500}$ de cyanoferrure de potassium, et lorsque le sel est dissous, on y plonge les fils en employant les mêmes manipulations que ci-dessus. La soie prend d'abord une teinte d'un vert sale ; puis au bout d'une heure on enlève les écheveaux et l'on verse dans le bain environ $\frac{1}{50}$ d'acide chlorhydrique pur.

On mélange et l'on replonge les soies, qui prennent rapidement une belle nuance bleue ; on lisse environ pendant deux heures ; on lave, on tord à la main, puis à la cheville, et lorsqu'on ne fait pas subir à ces couleurs de nouveaux bains, on sèche.

On avive ces bleus, qui peuvent être trop verdâtres, en les laissant macérer plus ou moins longtemps dans l'eau. Une certaine quantité de cyanoferrure de potassium qui verdissait la nuance s'en sépare par dissolution.

Des eaux dites crues, calcaires ou légèrement alcalines, augmentent l'intensité de la teinture; enfin une très légère solution de carbonate d'ammoniaque produit un ton violacé, qui peut nuire à la couleur en la rendant trop ardoisée, si l'on exagère les proportions.

Une exposition à l'air pendant quelques jours embellit les bleus simplement lavés.

En ajoutant dans le bain de sel de fer au maximum une certaine quantité de protochlorure d'étain, les bleus prennent une très belle nuance. Le cyanoferride de potassium et le perchlorure de fer donnent de magnifiques couleurs. C'est ainsi qu'on obtient cette belle teinte connue sous le nom de *bleu Raymond.*

On n'emploie pas le mordant ferrugineux pour la teinte des laines : on plonge l'étoffe dans un bain de cyanoferrure de potassium qui contient une certaine proportion d'acide tartrique, de chlorure d'étain et de sel marin; au moyen d'une élévation de température, le cyanoferrure passe à l'état de bleu de Prusse, qui se fixe sur l'étoffe avec l'oxyde d'étain.

Pour teindre en bleu de Prusse la mousseline de laine, on peut employer encore le procédé suivant. Le bain est composé de cyanoferrure de potassium, d'acide sulfurique et d'alun. La pièce est déposée sur un tourniquet, de manière à recevoir alternativement pendant trois heures l'action du bain et de l'air à une température commençant à 35° pour être élevée au bout de la dernière heure à 100°. C'est à ce moment qu'on ajoute au bain une certaine proportion de chlorure d'étain. L'étoffe teinte doit être lissée jusqu'à ce qu'elle soit froide, puis on l'avive, après le lavage, dans un bain d'alun, d'acide sulfurique et d'étain.

Bleu de Campêche. — Le bois de Campêche, dans lequel M. Chevreul a découvert l'*hématine*, fournit aussi une couleur bleue qu'on applique sur le coton, la soie et la laine, mais qui est considérée comme de *petit teint.* La fixité de la couleur bleue du campêche dépend surtout, quant au coton, de la nature des mordants qui sont alumineux ou ferreux.

Pour teindre sur laine au bois de Campêche, on fait bouillir légèrement l'étoffe pendant une heure et demie dans un bain de tartre et d'alun, puis on verse dans ce bain une décoction de campêche, dont on détermine la fixation sur le tissu au moyen d'une quantité convenable de sulfate de cuivre, qui a la propriété de former, avec le bois de Campêche, un précipité bleu.

Indépendamment de cette teinture bleue faux teint, on teint encore la laine en demi bon teint : on commence par donner à l'étoffe un fond d'indigo bleu de ciel, qu'on retire avec la couleur bleue du campêche, et l'on avive au moyen d'un bain contenant du chlorure d'étain, de l'alun et du tartre rouge ; quelquefois on substitue le sulfate de cuivre au chlo-

rure, mais l'avivage précédent est plus expéditif et donne des nuances plus vives.

JAUNE.

Pour produire la couleur jaune, on emploie le plus ordinairement la gaude, le quercitron, le bois jaune, le fustet, la graine de Perse et le chromate de plomb.

La gaude (*Reseda luteola*) est plus souvent employée que les autres substances tinctoriales jaunes, parce qu'elle supporte plus facilement l'action des alcalis sans passer au rouge terne et altéré ; elle donne aussi une couleur dorée fraîche, qui n'a pas la fixité des couleurs produites par la garance et l'indigo, mais qui supporte l'action de l'air plus longtemps que les jaunes obtenus à l'aide des autres substances tinctoriales. La gaude est appliquée à la teinture du coton, de la laine et de la soie. Pour la teinture du coton, on mordance avec de l'acétate d'alumine ; pour les autres fibres, on emploie l'alun et le tartre rouge.

Les jaunes sur laine s'obtiennent en faisant bouillir rapidement la gaude vingt minutes environ dans l'eau, qui dissout la matière colorante. On retire de l'eau les bottes de gaude, puis on emploie de la laine préparée à la chaux et mordancée, comme nous l'avons dit, avec un quart d'alun et une moindre proportion de tartre. On obtient ainsi des jaunes vifs et solides.

Jaune au quercitron. — La décoction de quercitron (*Quercus nigra*) sert à produire sur des tissus de laine et de coton, préalablement mordancés avec le chlorure d'étain et l'alun, une teinte jaune qui se dégrade assez facilement en passant au roux ; cette couleur s'applique aussi à la vapeur en épaississant avec la gomme arabique une décoction de quercitron alunée.

Jaune au bois jaune (*Morus tinctoria*). — Le bois jaune, dont on fait un grand usage en teinture pour obtenir des teintes composées, ne donne pas des résultats satisfaisants, quant à la couleur jaune, en raison de la réaction que lui font subir les alcalis.

Le bois jaune contient une proportion de tannin telle, qu'on se dispense de mordancer les étoffes de laine que l'on se propose de teindre avec le bois jaune, en raison de l'action chimique qu'exerce le tannin sur l'étoffe et la matière colorante.

On ne doit se servir de cette matière colorante que pour des couleurs composées, à cause de sa facilité à prendre une teinte rousse à l'air. Le bois jaune sert à faire des verts et est employé dans les noirs.

Jaune au fustet. — La partie ligneuse du *Rhus cotinus* est en très grand usage dans les fabriques d'indiennes ; sa matière colorante se rapproche beaucoup des deux précédentes, mais elle en diffère essentielle-

ment par sa propriété de former un beau pourpre avec les alcalis et de précipiter en rouge orangé par les acétates de cuivre et de plomb.

Pour appliquer le *chromate de plomb* sur les tissus, il suffit de plonger pendant un quart d'heure une étoffe dans une solution faible de sous-acétate de plomb à 55° ou 60°, de la laver avec soin et de l'immerger dans une dissolution de chromate de potasse peu concentrée ; au bout de dix minutes, l'étoffe est teinte en jaune. Si l'on plonge ces étoffes teintes dans une dissolution d'acide acétique, elles perdent ainsi tout ce que leur couleur avait d'incertain pour acquérir une couleur très belle de jaune-citron.

Comme on fait maintenant un grand usage de ce procédé de teinture, on l'a varié en substituant l'acétate neutre ou l'azotate de plomb au sous-acétate; on obtient ainsi immédiatement une belle couleur bouton-d'or.

Si l'on passe ces étoffes teintes au chromate de plomb dans une eau de chaux, on obtient un sous-chromate de plomb qui a une couleur orangée.

L'art de la teinture serait bien restreint s'il n'avait pour objet que l'application des trois couleurs que nous venons d'étudier ; mais indépendamment de leur dégradation, on obtient par leur combinaison des couleurs composées remarquables par la variété et le brillant de leurs teintes.

COULEURS COMPOSÉES DE BLEU ET DE ROUGE.

Cramoisi. — Bien que l'on n'emploie pas de bleu pour obtenir le cramoisi en teinture, la nuance rouge bleuâtre de cette couleur doit la faire placer parmi celles qui tirent sur le violet. Les laines préparées à la chaux et mordancées avec un quart d'alun et un huitième de tartre sont lavées et plongées dans un bain bouillant auquel on a ajouté un vingtième du poids de cochenille pulvérisée et un peu de tartre pour faciliter la dissolution de la matière colorante. On lisse les étoffes jusqu'à ce qu'elles aient acquis le ton désiré.

L'*amarante* participe moins du rouge que le cramoisi ; c'est en effet en combinant le rouge avec une plus grande proportion de bleu qu'on l'obtient : on emploie ordinairement un bain de campêche mordancé à l'alun, au tartre et au chlorure d'étain ; on termine par un lavage dans un bain de cochenille.

Le *violet* résulte de la combinaison du rouge et du bleu de campêche : on commence par teindre en bleu les tissus, puis on les passe successivement dans deux bains de cochenille mordancés avec l'alun et le tartre.

C'est en modifiant les proportions de bleu et de rouge qu'on obtient les couleurs composées : *lie-de-vin*, *lilas*, *gris-lapis*, *fleur-de-pensée* et *pourpre*.

COULEURS COMPOSÉES DE JAUNE ET DE BLEU.

Les verts peuvent se faire en deux fois ou en une seule opération. On les obtient toujours par le mélange du bleu et du jaune purs.

Si le premier tirait sur le violet et le second sur l'orangé, on n'obtiendrait qu'un vert rabattu, c'est-à-dire dont la vivacité et la fraîcheur ne seraient pas les plus grandes possibles : il suit de là que toute couleur contenant du rouge et qui entre dans la composition du vert doit en altérer la pureté.

On peut teindre en vert au moyen d'un bain de bleu plus ou moins foncé, d'un alunage et d'un autre bain en jaune de gaude.

La teinture en un seul bain consiste à aluner, puis à teindre dans un bain contenant une décoction de bois jaune à laquelle on a ajouté du carmin d'indigo.

Les laines qui doivent être teintes en vert dans un seul bain sont préparées au carbonate de soude. On les passe pendant une heure ou une heure et demie dans un bain à 75° ou 80°, contenant en carbonate de soude le quart du poids de la laine. Il ne faudrait pas que la température s'élevât jusqu'à l'ébullition, à cause de l'action dissolvante que les alcalis exercent sur la laine. On retire les écheveaux, on les laisse refroidir, on les lave, puis on les alune pour les teindre.

Le *vert-dragon*, qui est considéré comme le point de départ de la nuance verte, s'obtient en plongeant les tissus de laine dans une cuve de bleu ; la pièce bien lavée est plongée ensuite dans une décoction de bois jaune mordancé à l'alun et au tartre, dans laquelle, après l'addition d'une très légère portion de bleu de Saxe, elle doit bouillir pendant trois heures ; on termine cette opération en mettant la pièce dans un bain de campêche qui lui donne la nuance vert-dragon. Cette nuance est encore plus belle lorsqu'on ajoute au bain une petite quantité de sulfate de cuivre ou de protosulfate de fer.

Le *vert de Saxe* diffère du précédent par une couleur plus claire et plus brillante. On l'obtient en plongeant le tissu dans un bain mordancé à l'alun et au tartre dans lequel on a fait bouillir pendant un quart d'heure une quantité de bois jaune dans le rapport de 500 grammes par pièce; ce bain reçoit ensuite un peu de composition de Saxe qui le teint légèrement en vert. L'étoffe doit être maniée vivement pour la répartition égale de la couleur et maintenue pendant deux heures dans le bain porté à l'ébullition ; on termine en plongeant les tissus dans un second bain pareil au premier, mais dans lequel on a fait entrer trois fois plus de bois jaune que dans le premier.

Ainsi, toutes les nuances de vert peuvent être obtenues avec le bois jaune et le bleu de Saxe, qui est une dissolution de 10 parties d'indigo dans 60 parties d'acide sulfurique.

COULEURS OBTENUES PAR LE MÉLANGE DU ROUGE, DU JAUNE ET DU BLEU.

Par le mélange de ces trois couleurs primitives, on réalise des nuances qui peuvent être classées en raison de la couleur primitive dominante. Ainsi le jaune produira le *bronze*, l'*olive* et les nuances diverses qui en découlent.

On obtient le *bronze* en plongeant la laine dans un bain de gaude, de bois jaune, d'alun et de tartre, qu'on maintient en ébullition pendant trois heures : la laine est retirée de ce bain et portée à la cave où on la laisse pendant six jours ; on la lave, on lui donne le fond de jaune et de rouge au moyen d'un bain dans lequel entrent une nouvelle proportion de gaude et de la garance ; on réitère le lavage et l'on plonge la laine dans une cuve de bleu.

L'*olive* exige que la laine reçoive d'abord un fond de bleu, puis on la soumet pendant quatre heures à l'ébullition dans un bain contenant de l'alun, du sumac, du bois jaune, de la suie et du campêche ; après l'avoir retirée du bain, on y ajoute une petite proportion de protosulfate de fer et l'on replonge de nouveau le tissu dans le bain. On obtient par les mêmes procédés, le *vert de myrte*, le *réséda*, la *noisette* et d'autres nuances dans lesquelles le jaune domine.

Le *marron* participe surtout de la couleur rouge. On obtient cette nuance en préparant un bain de gaude et de bois jaune mordancé avec l'alun et la crème de tartre : après une ébullition de trois heures dans ce bain, l'étoffe est portée à la cave pour y rester huit jours ; on lave et l'on garance l'étoffe avec une légère ébullition ; la laine est ensuite passée à une cuve de bleu, d'où on la retire lorsqu'elle est suffisamment nuancée. Pour obtenir une nuance plus foncée, après le garançage on ajoute au bain du campêche, du sumac, du sulfate de protoxyde de fer, et l'on y maintient la laine à l'ébullition pendant deux heures. C'est en suivant un procédé à peu près semblable qu'on obtient les couleurs *cannelle*, *brun* et *terre d'Égypte*.

Le *brun marron* se produit en maintenant la laine pendant trois heures dans un bain bouillant composé de noix de galle, de bois de santal, de Brésil jaune et de garance, et en ajoutant après cette première opération, appelée *engallage*, du bois de Campêche et du sulfate de protoxyde de fer.

Le *noir*, formé par la réunion des trois couleurs primitives, se produit par le mélange de l'indigo, de plusieurs substances susceptibles de donner

du jaune et du tannin, de noix de galle, de sumac, de sulfates de fer et de cuivre, d'acétates de cuivre et de fer, de crème de tartre, etc.

Le *noir de Sedan* est considéré comme le plus beau et le plus durable. On le donne aux étoffes qui ont reçu d'abord un fond bleu dans des cuves d'indigo ; l'étoffe, soigneusement lavée, est portée dans un bain de sumac et de campêche, où elle doit subir une macération de trois heures à 80° ou 90°. Au bout de ce temps, on la retire pour verser dans le bain du sulfate de protoxyde de fer dans la proportion de 335 grammes par mètre d'étoffe : celle-ci, plongée dans le bain, doit y subir pendant une heure l'action d'une température de 38°. Après avoir répété trois fois cette opération, on obtient le noir avec toute son intensité.

On teint sur plusieurs points de la France des étoffes de laine en noir petit teint, moins solide que celui de Sedan et de Louviers. La base de bleu est donnée par le bois de Campêche et les sels de peroxyde de fer ; c'est surtout pour ce genre de teinture qu'il faut employer des substances riches en tannin, telles que la noix de galle, le sumac, etc. Dans quelques fabriques, on emploie beaucoup plus de matières colorantes, et l'on fait usage du verdet dans la proportion de 1 de ce sel pour 100 d'étoffe.

Dans le *noir de Genève*, on emploie du sulfate de cuivre dans le rapport de 3 pour 100 d'étoffe.

Le *noir de Caunes*, dont on a fait un secret, se prépare comme les noirs précédents ; seulement on ajoute dans le premier bain du sulfate de zinc qui a la propriété de précipiter la dissolution de campêche en bleu.

Depuis quelques années, on se sert, pour obtenir des noirs d'une grande solidité, d'un bain de bichromate de potasse chauffé de 40° à 50°, et dans lequel on fait passer les étoffes teintes en campêche et en fer. Le bain doit être extrêmement faible. Ce noir est des plus beaux et des moins coûteux.

Noir sur soie. — C'est au moyen d'une combinaison de fer au minimum et de tannin qu'on obtient cette nuance ; pendant longtemps on a employé pour l'engallage de la noix de galle.

M. Michel a substitué à la noix de galle un extrait de bois de châtaignier, qui produit de très bons résultats et qui offre sur la noix de galle une économie de 50 pour 100. L'engallage s'opère dans des cuves de cuivre dans lesquelles on laisse plonger pendant quatre heures la soie, qui en sort avec la nuance jaune nankin. C'est dans cet état qu'on la plonge, après l'avoir lavée, dans le bain de sel de fer élevé à la température de 90°.

Les sels de fer employés sont le sulfate de protoxyde et le pyrolignite ; le bain contient encore de la limaille de fer et du sulfate de cuivre. Le bain, après avoir reposé quelque temps, abandonne au fond de la chaudière des substances pesantes inutiles à la teinture ; mais il tient en sus-

pension le tannate de fer qui s'est produit. On lui donne la densité nécessaire au moyen de la gomme et de la dextrine. Les sulfates de fer décomposés abandonnent leur acide : pour prévenir leur réaction sur la soie, on ajoute au bain du sous-acétate ou de l'oxyde de plomb.

La soie, en sortant de ce bain, a une couleur rousse qui passe bientôt au noir par l'exposition à l'air. Pour obtenir une belle nuance, on est souvent obligé de recommencer jusqu'à cinq ou six fois cette opération.

On donne quelquefois au noir sur soie un reflet bleu au moyen du bleu Raymond et d'une teinte de violet et de jaune.

Pour la teinture en noir du lin et du coton, on procède généralement comme nous l'avons indiqué pour la laine. Cependant on obtient aussi un noir foncé en plongeant les tissus dans une décoction de parties égales de noix de galle et de campêche, et en les soumettant pendant deux ou trois heures à l'action d'un bain à 90°, dans lequel on a fait dissoudre 1/15 de pyrolignite de fer. En réduisant de moitié les proportions de noix de galle, de campêche et de pyrolignite, on obtient le gris et toutes ses dégradations.

Les différentes matières qui entrent dans la teinture en noir jouent un rôle dont on peut expliquer l'influence, soit pour la production de la couleur noire elle-même, soit pour sa stabilité.

L'acide gallique et le sel de fer au minimum donnent un composé soluble susceptible de pénétrer dans l'intérieur des pores de l'étoffe et d'y déposer, au contact de l'air, des flocons d'un bleu violet qui, à proprement parler, constituent le fond du noir.

Il faut modifier cette couleur qui est trop violette. C'est dans ce but que l'on emploie le sumac, le bois jaune et la gaude, qui, indépendamment de la matière astringente qu'ils peuvent contenir dans une plus ou moins grande proportion et qui produit du noir avec le sel de fer, donnent une matière jaune qui détruit la couleur violette du noir.

Pour conserver au noir sa stabilité et empêcher que la destruction des acides organiques qui le constituent ne lui fasse prendre une teinte rousse due à l'oxyde de fer mis en liberté, on lui donne avant la teinture en noir un *pied* de bleu de cuve dont la couleur neutralise l'orangé de l'oxyde de fer.

Enfin l'emploi du sulfate de cuivre et du campêche, qui, comme nous l'avons vu aux bleus remontés, donnent une couleur bleue, produit le même résultat que l'indigo.

Il est probable que la crème de tartre, que l'on emploie dans la composition du noir, change une partie du sulfate de fer en tartrate, qui est plus facilement décomposable par les acides organiques de la noix de galle et des matières astringentes que ne le serait le sulfate de fer lui-même.

Dans chaque atelier de teinture, on a une forme dite *au noir*, qui sert

à rabattre les couleurs et à faire des gris. Elle est ainsi montée. Dans une feuillette on met :

Sulfate de fer.	2 kilogrammes.

On verse sur ce sel un bain qui a bouilli deux ou trois heures avec :

Campêche.	15 kilogrammes.
Sumac	4
Noix de galle.	5

On brasse le mélange, le sulfate de fer se dissout et produit le gallate de fer. On agite deux ou trois jours, puis on laisse déposer.

Les gris se font en alunant la laine préparée au carbonate de soude.

Il est bon de mettre une moindre proportion de tartre, un seizième environ, puis après le lavage on *piète* de bleu avec le carmin d'indigo, on rince le tissu ; on fait un nouveau bain dans lequel on verse un *cassin* (vase contenant environ 2 kilogrammes) de tonne au noir, et on lisse la laine à 75°. Si le gris devait être jaunâtre, on pourrait ajouter un peu de décoction de gaude ou de garance, mais cette dernière substance lui enlève de la légèreté ; la cochenille donnerait du rouge : on voit que l'on pourra à volonté obtenir des gris rougeâtres, jaunâtres ou bleuâtres, et les foncer plus ou moins, suivant la quantité de *bruniture* que l'on ajoutera au bain.

Pour obtenir des gris clairs sur coton, il est indispensable d'ajouter de l'acétate d'alumine qui a pour but de donner une teinte violacée; il est bon aussi de se servir d'acétate de fer au lieu de pyrolignite.

On fait encore sur coton de beaux fonds pour la teinture, qui sont : le *chamois*, le *vert-mer*, le *rouille*, et le *bistre*.

Ces couleurs sont dues à la fixation des oxydes métalliques, tels que l'oxyde de chrôme, l'oxyde de fer et l'oxyde de manganèse.

IMPRESSION SUR TISSUS.

L'art d'imprimer les couleurs sur les tissus consiste à fixer une ou plusieurs couleurs sur certains points déterminés de leur surface.

L'impression sur tissus est une opération délicate ; elle présente surtout de grandes difficultés lorsque les tissus sont formés par l'association de fibres textiles de nature différente, et qui ont pour les couleurs une affinité inégale.

Les traitements préliminaires que l'on fait subir à une étoffe destinée à la teinture proprement dite ne sont pas suffisants pour un tissu qui

doit être soumis à l'impression. Ce dernier, étant blanchi par les procédés ordinaires, ne reçoit les couleurs qu'après avoir été *soufré*, *rasé* et *grillé*.

Soufrage. — Le soufrage consiste à exposer les tissus humectés à l'action du gaz acide sulfureux produit par la combustion du soufre. Le soufrage se pratique ordinairement en fabrique dans des chambres bien calfeutrées de 5 mètres de côté sur 6 d'élévation ; les tissus sont disposés avec soin pour que toutes leurs parties soient en contact avec le gaz. Du soufre brûlant dans des capsules est introduit dans ces chambres par des ouvertures pratiquées aux angles inférieurs de la pièce, et la combustion est entretenue au moyen d'ouvertures à clapet placées aux angles supérieurs du bâtiment, par lesquelles on renouvelle l'air.

On a proposé de substituer au gaz acide sulfureux une dissolution de cet acide dans l'eau, qui aurait l'avantage de ne pas laisser dans les pores de l'étoffe du gaz acide sulfureux qui se change, à la longue, en acide sulfurique et détermine l'altération et la décoloration de l'étoffe. Mais ce procédé, proposé il y a près d'un demi-siècle par Oreilly, n'a reçu encore aucune application.

On passe les petites pièces de laine et de soie au soufre, en les suspendant dans des paniers coniques, entourés de toile et placés au-dessus de fourneaux dans lesquels on brûle de la fleur de soufre.

Rasage. — Le rasage a pour effet d'enlever les poils et les duvets formés pendant les opérations du blanchiment, et qui peuvent nuire à la pureté des contours du dessin qu'on applique à la surface des tissus.

On rase les étoffes au moyen d'une machine nommée *tondeuse*, dont la pièce principale est un cylindre tournant avec une grande vitesse sur son axe, et armé de couteaux en hélice qui séparent le duvet.

Grillage. — Après le rasage, les tissus subissent ordinairement une opération destinée à enlever tout le duvet qui peut avoir échappé au rasage ; on la nomme *grillage*. Pour griller une étoffe, on la fait passer très rapidement sur une plaque métallique chauffée au rouge blanc, ou bien on l'expose au-dessus de tubes de plomb, percés de trous presque capillaires, d'où s'échappe une flamme continue alimentée par de l'alcool en combustion ; souvent aussi on la présente à la flamme du gaz de l'éclairage.

Quel que soit le procédé employé pour le grillage, il exige de la part de l'ouvrier de la dextérité et de l'intelligence. Le tisserand de toiles communes grille ses étoffes en passant sur les pièces tendues une poignée de paille enflammée.

Épaississage. — En teinture, pour déposer une matière colorante sur

une étoffe, on plonge simplement cette étoffe dans une dissolution de la matière colorante; mais dans l'impression, où la couleur doit être appliquée sur des points déterminés du tissu, il faut de toute nécessité :

1° Ou que le mordant soit rendu visqueux, afin qu'il occupe une place déterminée sur l'étoffe, et que, par suite, la couleur ne se fixe qu'aux endroits voulus ;

2° Ou bien que la couleur soit épaissie ; autrement elle subirait bientôt une action physique déterminée par la force attractive et capillaire du tissu, qui, donnant lieu à des infiltrations de matière colorante en zones plus ou moins concentriques et à des tons essentiellement différents, enlèverait aux formes leur régularité et à la couleur elle-même sa nuance naturelle.

Les substances qui servent à communiquer cette viscosité aux mordants et aux couleurs ont reçu le nom d'*épaississants*.

Les principaux épaississants sont :

La gomme Sénégal,
L'amidon,
La gomme adragante,
L'amidon grillé,
La léiocome (fécule grillée),
La dextrine.

Aux épaississants que nous venons de citer, il faut ajouter :

La *terre de pipe*, qu'on emploie non-seulement pour prévenir le retrait trop brusque d'une couleur qui contracterait le tissu, mais encore pour s'opposer au coulage d'une couleur trop claire, et la maintenir sur le point même où elle a été déposée, et enfin pour aider au nettoyage de la couleur, qu'elle rend toujours plus attaquable par l'eau.

La *gélatine*, qui a pour effet de donner plus de corps à la couleur, sans augmenter sensiblement le poids de la matière solide qui l'épaissit, tout en contribuant, par les modifications qu'elle éprouve en présence d'un acide, à rendre cette couleur hygrométrique.

Dans le même but et pour éviter la coagulation d'une couleur, on emploie aussi le chlorure et l'azotate de zinc, et enfin le saccharate de chaux.

Il faut avoir égard dans l'épaississage :

1° A la température qu'exige l'épaississant ;

2° A l'état de saturation de la liqueur ;

3° Aux doubles décompositions qui peuvent avoir lieu ;

4° Au degré de consistance que doit avoir la couleur à imprimer ;

5° A l'intensité de la nuance que l'on veut obtenir ;

6° A la couleur de l'épaississant ;

7° A la superposition des couleurs.

Après avoir fait connaître la nature des épaississants, nous allons dire quelques mots de leur emploi :

Gomme Sénégal. — On la dissout ordinairement dans l'eau, on en passe au tamis la solution concentrée, puis on l'ajoute dans des proportions déterminées aux couleurs qu'il s'agit d'épaissir. Pour éviter certains accidents, on fait disparaître les impuretés qui souillent la gomme en la lavant préalablement à l'eau froide; mais il est cependant des circonstances où on la fait dissoudre directement dans la couleur ou le mordant que l'on veut épaissir.

L'*amidon* s'emploie de deux manières : tantôt on en forme avec de l'eau un empois qu'on délaie ensuite dans la couleur ; tantôt, au contraire, on l'emploie directement.

Dans ce dernier cas, l'opération se fait à feu nu dans des chaudières de cuivre, ou bien, si l'on veut éviter les altérations de la couleur sur les surfaces de chauffe, dans des vases à double fond chauffés à la vapeur ; on doit toujours remuer avec soin à l'aide d'une spatule de bois.

La *farine* s'emploie comme l'amidon : il n'en est pas de même de l'*amidon grillé*. Quand il s'agit d'employer ce dernier corps, on ajoute peu à peu, à la quantité nécessaire pour épaissir un certain volume de couleur, une portion de ce volume suffisante pour former une pâte molle qu'on travaille longtemps, et que l'on amène ensuite au degré de viscosité voulu, en y ajoutant le reste de la couleur.

On emploie la *gomme adragante* soit en mucilage, soit en poudre; dans le premier cas, on la fait tremper dans un volume donné d'eau, où elle se gonfle, puis on l'ajoute à la couleur; dans le second, on l'incorpore au liquide coloré, après l'avoir délayé avec un peu d'alcool.

Voici les rapports dans lesquels ces épaississants entrent dans la composition des couleurs :

Pour 1 litre de couleur à épaissir, on prend :

De 150 à 170 grammes d'amidon ou farine ;
500 à 800 grammes d'amidon grillé ;
280 à 350 grammes de gomme Sénégal ;
25 à 35 grammes de gomme adragante.

On doit passer au tamis de soie toutes les couleurs, surtout celles qui sont destinées à être imprimées au rouleau, soit pour en séparer les impuretés que pouvait renfermer l'épaississant, soit pour détruire les grumeaux qui donnent lieu à des accidents fâcheux.

L'épaississant qui accompagne la couleur lors de l'impression doit plus tard entraîner avec lui une partie de cette couleur. Ce partage de la matière colorante entre l'épaississant et le tissu est proportionnel à la quantité d'épaississant employée, et, par conséquent, peut être approxi-

mativement apprécié pour chaque épaississant, en consultant l'ordre dans lequel nous avons rangé les substances douées du pouvoir d'épaissir.

Lorsqu'une gravure en creux est usée par un fréquent emploi, elle *fournit* moins à l'impression, la couleur alors doit être plus étendue. Aussi dans les ateliers d'impression au rouleau, on ajoute à la couleur préparée, soit de l'épaississant, soit de l'eau, suivant que la gravure a plus ou moins de profondeur. L'habitude fait connaître facilement aux ouvriers les proportions dans lesquelles doivent être faits les mélanges pour obtenir les teintes voulues.

Puisque l'épaississant peut être mélangé soit avec le mordant, soit avec la matière colorante, il existe nécessairement deux modes particuliers d'impression :

Le premier consiste à appliquer un mordant épaissi aux endroits sur lesquels la couleur doit être fixée, à plonger l'étoffe dans un bain colorant et à la soumettre ensuite à un lavage convenable : les parties mordancées restent seules colorées. Cette méthode, qui n'est qu'un genre particulier de teinture, ne peut donner que des dessins uniformément colorés.

Le second procédé consiste dans l'application de la matière colorante épaissie sur l'étoffe, au moyen de cylindres ou de planches gravées.

Mordançage. — Les mordants dont on se sert en impression doivent réunir les conditions suivantes :

1° Former des sels solubles dont l'acide puisse être facilement séparé ;

2° Produire avec la matière colorante une combinaison insoluble et inaltérable.

Les acétates dont la base est :

Pour rouge et rose, de l'alumine,
Pour noir et violet, de l'oxyde de fer,
Pour vert et gris, de l'oxyde de chrôme,
Pour puce, enfin, un mélange d'alumine et de fer,

remplissent toutes ces conditions : en effet, ces sels sont solubles dans l'eau ; les bases qui entrent dans leur composition présentent à la fois une grande affinité pour les tissus et la matière colorante ; de plus, l'acide qu'ils abandonnent n'exerce aucune action sur les fibres textiles.

Nous donnons ici la composition des principales couleurs obtenues avec ces divers mordants, en y joignant la composition du brun de cachou qui, associé à ces couleurs, produit des effets précieux dans les variations que peut recevoir un dessin préparé pour la teinture en garancine.

Rouge. R. (1)

Amidon	220gr,50
Acétate d'alumine à 10° (2).	600 gram.
Sainte-Marthe à 20°	10 gram.
Bichromate de potasse	2gr,50
Acide pyroligneux	480 gram.

Ajouter à froid :

Protochlorure d'étain	15 gram.
Acétate de plomb	60 gram.

Noir. R.

Acétate de fer à 15°	1lit,800
Arséniate de soude à 500 gr. par litre	0lit,300
Acide pyroligneux	0lit,300
Amidon grillé	1kil,500

Puce. R.

Amidon	240 gram.
Acide pyroligneux	0lit,480
Acétate d'alumine à 10°	0lit,480
Sainte-Marthe à 20°	10 c. c.
Bichromate de potasse	2gr,5
Acétate de fer à 15°	0lit,280
Acétate de plomb	0kil,070

Rose. R.

Amidon	200 gram.
Eau	260 gram.
Acide acétique à 2° ½	400 gram.
Acétate d'alumine à 10°	100 gram.
Sainte-Marthe à 20°	0gr,05
Bichromate de potasse	1gr,25

Ajouter à froid :

Acide pyroligneux	2gr,50

Violet. R.

Acétate de fer à 15° (3)	1 litre.
Acide arsénieux, dissolution saturée	0lit,200
Épaississant à 0gr,500 pour 2 litres d'eau	12 litres.

Brun de cachou. R.

Amidon	400 gram.
Léiocome	400 gram.
Cachou	400 gram.
Acide acétique à 20° ½	2lit,400
Chlorhydrate d'ammoniaq.	400 gram.
Acétate de cuivre	100 gram.

Dans la recette rouge R, le bois de Sainte-Marthe forme la *fausse couleur*, dont l'emploi sera expliqué plus loin; le chromate développe cette couleur par oxydation ; le sel d'étain donne au rouge et au rose plus de vivacité et le préserve, en outre, de l'action du fer dans les opérations de la teinture.

L'arsénite de soude agit par l'acide arsénieux, qui figure dans les plus anciennes recettes pour violet, et dont l'action sur le mordant de fer est favorable.

Enfin l'acétate de plomb, ajouté au rouge et au puce, a pour but de saturer le mordant dans une couleur concentrée ; cette saturation cesse d'être nécessaire dans un mordant faible tel qu'un mordant pour rose.

(1) La lettre R, placée en regard du nom des couleurs, indique que ces couleurs ont pour rouleau.

(2) *Acétate d'alumine à 10°.*

Alun	240 gram.
Acétate de plomb	180 gram.
Eau	600 gram.

Le sulfate de plomb qui prend naissance doit être séparé par filtration.

(3) *Acétate de fer à 15°.*

Sulfate de fer	400 gram.
Acétate de plomb	600 gram.
Acide pyroligneux	1lit,200

On sépare le sulfate de plomb qui se produit.

Le procédé employé pour opérer l'élimination de l'acide acétique et la combinaison de l'oxyde avec le tissu consiste à suspendre les étoffes dans une espèce de chambre nommée *chambre à oxyder*, qui est remplie d'air saturé d'humidité par de la vapeur d'eau. Il est probable que cet air, offrant de l'eau de combinaison à l'acide acétique en échange de sa base, favorise ainsi le dégagement de cet acide. Quoi qu'il en soit, l'humidité de l'air est indispensable à la réaction, car l'expérience a prouvé que la décomposition de l'acétate ne s'opère pas dans un air sec.

La fixation du mordant dans la chambre à oxyder a reçu le nom d'*aérage*.

Comme les mordants sont incolores ou peu colorés au moment de leur application, on ne pourrait en conserver la trace sur les tissus, si l'on n'avait eu le soin de les colorer avec une substance capable de résister au lavage, et que l'on nomme *fausse couleur*.

Dégommage. — Avant de soumettre les tissus mordancés à l'impression, on leur fait subir une opération qui a pour but d'enlever la plus grande partie des substances solubles qui ont servi à épaissir le mordant, et de séparer les petites quantités de mordant qui n'ont pas contracté de combinaison avec l'étoffe. Cette opération est désignée sous le nom de *dégommage*. On la pratique en immergeant les tissus dans un bain à 40° ou 60°, contenant, soit un mélange de phosphate de soude et de phosphate de chaux, soit des arséniates ou des silicates alcalins, du sel ammoniac ou du bicarbonate de soude, enfin de la bouse de vache.

Nous transcrivons ici l'analyse de la bouse de vache, par M. Morin :

Eau	70,00
Bubuline	1,60
Matière biliaire	0,60
Résine verte et acides gras (butyrique, oléique et margarique)	1,52
Albumine	0,40
Matière fibreuse	24,08
Matières salines, carbonates, phosphates, chlorure, silice, ammoniaque et fer	2,00

Le choix de la bouse ne paraît pas indifférent ; celle d'animaux nourris avec du fourrage semble mériter la préférence.

Le bousage se pratique dans deux cuves remplies d'eau, contenant de 6 à 7 pour 100 de bouse. Au bain de la première cuve, on ajoute de la craie en quantité suffisante pour saturer l'excès d'acide que certains mordants abandonnent sur les tissus ; la seconde cuve ne contient que de l'eau et de la bouse. La température des bains varie avec les différents mordants et avec la nature des tissus.

Voici les traitements que subissent les étoffes dans les deux modes d'impression que nous avons indiqués.

Impression, genre teinture.

Quelle que soit la matière colorante qui devra se combiner avec les mordants, la première condition à remplir est de n'élever que graduellement la température du bain colorant, afin d'obtenir une teinture égale. Il faut, en outre, éviter de prolonger l'action mécanique sur les tissus, car cet effet se traduit par un affaiblissement dans l'éclat des couleurs. Ces deux conditions, indispensables à observer dans la fixation des matières colorantes, s'appliquent à la garance et à ses dérivés plus qu'à tout autre produit tinctorial ; aussi ne pourrions-nous donner une idée plus exacte de l'impression genre teinture, qu'en décrivant ici la conduite d'une teinture des genres garancés.

Genre garancine. — Les tissus mordancés sont plongés dans un bain de teinture qui accuse 35°, et que l'on chauffe de demi-heure en demi-heure jusqu'à 60°, 70°, et même jusqu'à ébullition. Lorsque les mordants sont suffisamment saturés de teinture, on porte les tissus aux roues à laver, où les étoffes sont battues, injectées d'eau et débarrassées de la poudre tinctoriale adhérente à leurs fils. On les passe ensuite à l'eau de son pour faire le blanc, pour les *dépouiller* comme on dit en fabrique, puis on les introduit dans un appareil nommé hydro-extracteur, dont la construction ingénieuse permet, au moyen de la force centrifuge, d'amener une pièce d'étoffe ruisselante d'eau, à n'en plus contenir que 35 à 40 pour 100, qu'on enlève enfin par un séchage à l'air chaud ou froid. Dans cet état, et malgré le passage à l'eau de son, le blanc n'est pas encore parfait. Une opération fort simple, introduite depuis quelques années dans la fabrication du genre garancine, donne au blanc toute la pureté désirable. Cette opération est le *chlorage au rouleau.* Elle s'exécute à l'aide d'un rouleau mille points qui, par sa gravure même, transporte sur toute la surface du tissu une couche de bain décolorant qui le pénètre de part en part. Ce bain est une dissolution d'hypochlorite de chaux à 1°, que l'on a légèrement azurée par de l'outre-mer.

Après une dessiccation prompte, on remarque que le blanc seul a été mouillé ; le dessin coloré ne l'est pas, en sorte que, sans affaiblir la couleur imprimée et teinte, ce qui est essentiel, le blanc a été amené à son dernier degré de pureté.

La pièce d'étoffe ayant alors la nuance que l'on veut obtenir, peut être lavée, séchée et envoyée à l'*apprêt*, opération délicate, qui consiste à foularder la pièce d'étoffe dans de l'eau de gomme ou de fécule, qui donne

un certain corps au tissu. Le même procédé s'applique aux teintures opérées avec la cochenille, le quercitron, le bois rouge et le campêche.

AVIVAGE.

Plusieurs couleurs, en sortant du bain de teinture, ne présentent pas la nuance et l'éclat que l'on veut obtenir ; il faut alors les soumettre à un traitement particulier, nommé *avivage des couleurs*, et qui s'applique plus spécialement au rouge d'Andrinople, aux roses et aux violets de garance. L'avivage consiste, quant au rouge d'Andrinople, dans une exposition au pré et une ébullition prolongée avec de l'eau chargée de soude, de savon ou de bichlorure d'étain. L'avivage du violet, du puce et des couleurs garancées s'opère sous l'influence de la potasse, du chlore ou du savon. Pour les roses, on passe dans un bain savonneux.

Parfois aussi les couleurs présentent après la teinture des nuances différentes de celles qu'elles devraient avoir. On peut alors modifier leurs teintes à l'aide de certains sels.

Les carbonates alcalins font passer au rouge les nuances { de la gaude, du quercitron, et du sumac.

L'alun éclaircit.
Le sulfate de fer rembrunit.
Le chlorure d'étain communique une teinte jaune.
Les sels de cuivre communiquent une teinte bleu-verdâtre.

(M. Dumas.)

Impression, genre application.

La laine pure, destinée à recevoir du bleu de France, les toiles de lin, de chanvre, de coton, sur lesquelles on doit appliquer la couleur au rouleau ou à la planche, subissent toujours une préparation particulière.

On foularde deux fois de suite les toiles de lin et de chanvre dans un bain de stannate de soude, marquant 10° ou 12° à l'aréomètre; on les passe ensuite dans l'acide sulfurique à 1°, et, après les avoir introduites pendant une à deux minutes dans une eau contenant en volume 4 pour 100 d'hypochlorite de chaux, on les lave pendant trois jours à grande eau.

La laine pure et les tissus de coton sont foulardés à deux reprises dans une dissolution formée de :

Eau froide.	100 litres.
Protochlorure d'étain	7 kilos.
Acide sulfurique.	500 grammes.

abandonnés ensuite au repos, pendant deux heures, lavés à grande eau, passés à l'hypochlorite de chaux et battus après un dernier lavage.

On peut alors appliquer les couleurs sur les différents tissus, soit à l'aide de *planches*, soit au moyen de *rouleaux*.

Il existe deux espèces de planches :

1° Le *bloc*, pièce de bois gravée en relief, et sur laquelle on a souvent formé les dessins en y fixant des fils ou des lames de laiton.

2° La *planche plate* ou planche de cuivre, de même largeur que l'étoffe, et sur laquelle sont gravés en creux les dessins à imprimer.

Les *rouleaux* sont des cylindres de cuivre gravés en creux, au moyen desquels les étoffes se trouvent imprimées d'une manière continue dans toute leur largeur.

La disposition des planches ou des rouleaux doit être telle, que la couleur épaissie remplisse seulement les creux ou ne couvre que les reliefs et s'étale d'une manière régulière sur l'étoffe.

Les couleurs destinées au rouleau ou à la planche plate sont dans leur préparation l'objet d'un soin tout particulier. On évite, autant que possible, qu'elles soient acides, car elles attaqueraient les rouleaux ou les planches métalliques. Enfin elles reçoivent, dans l'épaississage, des modifications qui sont motivées par la finesse plus ou moins grande de la gravure.

Les rouleaux servent surtout à exécuter les dessins délicats formant les fonds, les bandes ou les guillochages.

Une machine ingénieuse permet d'appliquer plusieurs rouleaux à la fois.

Les dessins dont la finesse est moins grande sont produits au moyen des blocs.

Couleurs-vapeur.

La fixation des matières colorantes à la surface des tissus a été opérée dans les divers genres de teinture que nous venons d'examiner, par l'intermédiaire d'une eau dont la température ne dépassait pas 100°. On est parvenu, dans ces dernières années, à fixer les couleurs en faisant intervenir la vapeur d'eau.

Cette application heureuse de la vapeur à l'impression, repose en partie sur les modifications qu'éprouvent un certain nombre de corps lorsqu'on les soumet à l'influence de la chaleur, modifications qui peuvent être comparées à la coagulation de l'albumine, et que M. Chevreul a désignées, d'une manière générale, sous le nom de *phénomènes de coction*.

La vapeur fixe les couleurs, non-seulement en communiquant aux tissus une température élevée, mais encore en leur apportant la quantité

d'humidité sans laquelle la matière colorante n'est pas fixée. M. Schwartz a soumis deux tissus colorés, l'un sec, l'autre humide, à l'action d'un fer chauffé à 100° : c'est sur le tissu humide seulement que la couleur était fixée; elle se détachait de l'autre au moindre lavage.

M. Persoz, qui a étudié spécialement l'impression sur étoffes, signale les circonstances dans lesquelles ce procédé est efficace : c'est surtout lorsqu'il s'agit de fixer les couleurs au moyen de mordants à acides organiques ou de chlorures d'étain. Mais lorsqu'on veut fixer des substances telles que l'indigo, qui ne peuvent se combiner avec les fibres qu'après avoir subi une action chimique qui leur communique une solubilité momentanée, on conçoit que la vapeur ne peut leur transmettre cette propriété.

Pour fixer les matières colorantes par la vapeur, on enveloppe les tissus d'un *doublier*, étoffe grossière sur laquelle la vapeur se condense, et qui empêche ainsi le coulage de la matière colorante.

Peu à peu le doublier et l'étoffe humides s'échauffent, et la couleur se fixe sous la double influence de la chaleur et de l'humidité.

Nous donnons en terminant la composition des principales couleurs que l'on fixe au moyen de la vapeur.

Rouge. P. (1)

Bain de cochenille (2) . .	1 litre.
Amidon	121 gram.
Protochlorure d'étain. . .	40 gram.
Acide oxalique	40 gram.
Couleur orange P.	$\frac{1}{32}$ de litre.

Noir. P.

Laque de Campêche (3). .	4 litres.
Eau	4 litres.
Acide acétique à 8°. . . .	$\frac{1}{4}$ de litre.
Amidon	600 gram.
Leïocome	400 gram.
A ajouter :	
Alun (à chaud).	400 gram.
Chlorhydrate d'ammoniaque	200 gram.
Carmin d'indigo	200 gram.

Vert pour rentrures. P.

Gomme d'Alsace.	4 kilos.
Graine de Perse à 8° . . .	2 kilos.

(1) La lettre P, placée en regard du nom des couleurs, indique que ces couleurs sont pour planche.

(2) *Bain de cochenille.*

Cochenille	15 kilos.
Eau bouillante.	100 litres.
Potasse à 5°	5 litres.

Réduire à 60 litres après épuisement de la cochenille.

(3) *Laque de Campêche.*

Campêche à 6°	40 litres.
Sulfate de cuivre dissous dans 5 litres d'eau.	750 gram.
Bichromate de potasse dissous dans 5 litres d'eau chaude	200 gram.
Carbonate de soude dissous dans 5 litres d'eau chaude	300 gram.
Eau.	10 litres.

Filtrer et réduire jusqu'à 16 litres.

Acétate d'alumine à 10° .	0lit,5
Alun dans 0lit,5 d'eau chaude.	100 gram.
Cyanoferrure de potassium.	180 gram.
Acide oxalique	60 gram.
Sulfate d'indigo	$\frac{1}{8}$ de litre.
Cyanure d'étain.	$\frac{1}{32}$ de litre.

Orange. P.

Eau de gomme d'Alsace (1)	4 litres.
Eau	2 litres.
Protochlorure d'étain dans 4 litres d'extrait de quercitron à 20°. . . .	400 gram.

Bleu pour fonds. P.

Amidon	1 kilo.
Eau	9 litres.
Ferrocyanure de potassium à 19°	4 litres.
Gelée adragante à 50 gram. par litre.	1 litre.
A ajouter :	
Cyanure d'étain (2). . . .	3lit,5
Acide tartrique.	1 kilo.
Acide oxalique	80 gram.
A ajouter :	
Cyanoferrure de potassium dans 6 litres d'eau chaude.	2 kilos.
Acide tartrique.	2 kilos.

Nous ferons suivre ces généralités sur la teinture de quelques considérations sur les couleurs, empruntées à l'ouvrage important que M. Lefort a publié dans ces derniers temps.

COULEURS EMPLOYÉES EN PEINTURE.

Les couleurs se divisent en deux classes distinctes :

1° Les *couleurs primitives* ou *fondamentales*, qui sont au nombre de sept, et dont voici les noms : *violet*, *indigo*, *bleu*, *vert*, *jaune*, *orangé* et *rouge*.

2° Les *couleurs secondaires*, qui sont produites par le mélange des couleurs primitives et dont, par conséquent, le nombre est considérable.

Les proportions et la nature des diverses substances qui entrent dans ce mélange exercent une grande influence sur les propriétés des couleurs. Une couleur doit, pour être bonne, présenter une teinte riche, se délayer parfaitement, recouvrir exactement l'objet qui en est enduit, sécher aussitôt après son application, être stable, insoluble dans l'eau et ne pas s'altérer quand on la mélange avec d'autres couleurs.

---

(1) *Eau de gomme d'Alsace.*

Dextrine blonde.	10 kilos.
Gomme adragante en poudre.	600 gram.
Amidon.	300 gram.
Eau bouillie pendant vingt minutes. .	20 litres.

(2) *Cyanure d'étain.*

Cyanure de potassium	8 kilos.
Eau chaude	20 litres.
Eau froide	20 litres.
Protochlorure d'étain à 45°	13 litres.

Laver deux fois par décantation et filtrer.

Plusieurs couleurs sont fournies par l'organisation animale ; d'autres, par l'organisation végétale ; enfin, le plus grand nombre est d'origine minérale.

La teinte des couleurs retirées de l'organisation animale est assez riche et assez stable, mais l'usage de ces couleurs est très limité.

Les couleurs provenant des végétaux présentent des teintes plus vives, mais dépourvues de solidité.

Quant aux couleurs à base minérale, dont la teinte est souvent moins riche, elles couvrent parfaitement bien à cause de leur grande densité et elles se conservent longtemps sans altération.

Lorsque les couleurs sont exposées à la radiation solaire, elles éprouvent une altération profonde, que l'action de l'oxygène rend encore plus rapide. Aussi étend-on toujours sur les peintures une couche de vernis qui affaiblit l'intensité des rayons lumineux, et empêche en outre le contact de l'oxygène avec la matière colorante.

L'hydrogène sulfuré, qui réagit sur les métaux et leurs combinaisons, altère souvent les couleurs : ce gaz noircit toutes celles qui renferment du plomb et jaunit celles qui contiennent du zinc ou du manganèse.

Les couleurs offrent, sous les différentes influences auxquelles elles peuvent être soumises, des degrés de solidité assez divers pour servir de base à une classification que nous présentons dans ce tableau :

LISTE DES COULEURS PAR ORDRE DE SOLIDITÉ, D'APRÈS M. LEFORT.

	COULEURS TRÈS SOLIDES.	COULEURS MOINS SOLIDES.	COULEURS PEU SOLIDES.	COULEURS TRÈS PEU SOLIDES et que le peintre ne peut mélanger.
BLANCHES. . .	Oxyde de zinc.	Céruse, carbonate de plomb.	»	»
	Blanc d'Espagne.	Sulfate et sulfite de plomb.	»	»
	Craie.	»	»	»
	Argent en coquille.	»	»	»
	Chaux vive.	»	»	»
	Sulfate de baryte.	»	»	»
	Sulfate de chaux.	»	»	»
JAUNES	Or en coquille.	Or mussif.	*Terra-merita.*	Jaune d'iode.
	Jaune Mérimée.	Gomme-gutte.	Jaune de safran.	Sulfure d'arsenic.
	Ocre jaune.	Massicot.	Stil de grain.	Turbith minéral.
	Jaune de Naples.	Sulfate basique de plomb.	Arsénite de plomb.	»
	Terre d'Italie, terre de rue.	Sulfure de cadmium.	Laque de gaude.	»
	Jaune minéral.	Jaune indien.	»	»
	Jaune de chrôme.	Jaune bouton-d'or.	»	»
	Chromate de baryte.	Jaune d'antimoine, de Mars, ocres artificielles.	»	»
	Laque minérale.			
BRUNES. . . .	. . . . .	»	»	»
		Brun doré de plomb.	»	»
		Ulmine.	»	»
BLEUES. . . .	Outremer Guimet.	Carmin bleu.	Cendres bleues artificielles.	Carmin bleu.
	Bleu d'azur naturel.	Tournesol.	Bleu minéral, ou bleu d'Anvers.	Tournesol.
	Bleu de cobalt.	»	Indigo.	Platt d'indigo.
	Smalt.	»	»	»
	Outremer de cobalt.	»	»	»
NOIRES	Noirs de fumée, de vigne.	Encre de Chine.	»	»
	Noir d'ivoire.	Noir de houille.	»	»
	Noirs de lampe, de charbon, de pêche, de hêtre, de châtaigne.	Noir de composition.	»	»
	Noir de Francfort.	»	»	»
	Noir d'Allemagne.	»	»	»

LISTE DES COULEURS PAR ORDRE DE SOLIDITÉ, D'APRÈS M. LEFORT (suite).

	COULEURS TRÈS SOLIDES.	COULEURS MOINS SOLIDES.	COULEURS PEU SOLIDES.	COULEURS TRÈS PEU SOLIDES et que le peintre ne peut mélanger.
ROUGES. . . .	Arséniate de cobalt.	Mine orange.	Cinabre.	Réalgar.
	Ocre rouge.	Minium.	Rouge de carthame.	Chromate de mercure.
	Laque de garance.	»	Laque de Fernambouc.	Bi-iodure de mercure.
	Carmin de cochenille.	»	»	»
	Laque carminée.	»	»	»
	Rouge de Prusse.	»	»	»
	Rouge d'Angleterre, colcothar, brun-rouge.	»	»	»
	Rose de cobalt.	»	»	»
	Bol d'Arménie.	»	»	»
VERTES. . . .	Vert de chrôme.	Vert de Mittis.	Ocre verte.	Vert-de-gris.
	Vert de Rinmann.	Vert Paul Véronèse.	Vert de vessie.	Verdet.
	Vert de montagne naturel.	Vert de Schweinfurt.	Vert anglais.	Vert d'iris.
	Vert Milory.	»	Cendres vertes.	Cinabre vert.
	Terre de Vérone.	»	Vert de Schéele.	Vert minéral.
	»	»	Vert de montagne.	Vert de Prusse.
	»	»	Vert de Brême.	»
BRUNES. . . .	Terre de Sienne calcinée.	Brun de chicorée.	»	»
	Brun de manganèse.	Brun de Prusse, sépia.	»	»
	Brun Van-Lyck.	Bistre.	»	»
	Bitume de Judée, terre d'ombre, terre de Cassel.	»	»	»
POURPRE . . .	. . . . .	Pourpre de Cassius.	»	»
VIOLETTE. . .	. . . . .	Violet végétal.	»	»

Toutefois ce genre de classification n'a rien d'absolu, car la même couleur peut être fixe ou facilement altérable suivant, qu'on l'emploie dans la peinture à l'eau ou dans la peinture à l'huile.

Le degré de fixité d'une couleur peut être déterminé d'après sa composition chimique : connaissant en effet les éléments qui constituent une couleur et l'affinité qu'ils présentent entre eux, il est facile d'apprécier la résistance qu'offrira cette couleur à l'action des divers agents qui pourront l'altérer.

La solidité d'une couleur dépend du mode de préparation employé pour l'obtenir. Il est bien évident que, toutes choses étant égales d'ailleurs, de deux couleurs, celle qui aura été préparée à la plus haute température sera le plus solide.

Puisque les couleurs les plus denses sont celles qui couvrent le mieux, on comprend que les composés de plomb donnent les meilleures couleurs, et que le blanc de zinc comprimé est préférable au blanc de zinc léger.

Les couleurs obtenuès par la méthode de double décomposition sont toujours extrêmement divisées, ce qui facilite beaucoup leur mélange avec l'eau ou l'huile. Il n'est pas indifférent de les préparer à chaud ou à froid : on a reconnu que les précipités formés dans les liqueurs bouillantes sont bien plus denses et ont une teinte plus foncée que les mêmes précipités produits à une basse température. Seulement il est indispensable, avant de se servir des couleurs préparées par cette méthode, de les dessécher soigneusement, afin que l'humidité dont elles sont imprégnées ne s'oppose pas à leur mélange avec l'huile.

Un grand nombre de couleurs sont vénéneuses. Il est donc important de connaître leur plus ou moins grande énergie sur l'économie animale. Le tableau suivant, dû à M. Lefort, les présente rangées dans leur ordre d'intoxication :

Couleurs dangereuses.

Orpiment.	Verdet cristallisé.
Réalgar.	Vert de Schéele.
Arsénite de cuivre.	Vert de Schweinfurt.
Arséniate de cobalt.	Vert de Mittis.
Vert-de-gris.	Vert Paul Véronèse.

Couleurs moins dangereuses.

Céruse.	Oxychlorure de plomb.
Massicot, litharge, minium.	Sulfure d'étain.
Jaune de Naples.	Iodure de mercure.
Jaune de chrôme.	Turbith minéral.
Iodure de plomb.	Chromate de mercure.

Sulfate de plomb.
Sulfite de plomb.
Tungstate de plomb.
Antimonite de plomb.
Antimoniate de plomb.
Laque minérale.
Jaune minéral.
Rose de cobalt.
Chromate de cuivre.
Rouge pourpre.
Pourpre de Cassius.
Bi-oxyde de plomb.
Outremer de cobalt.
Bleu Thenard.
Bleu de montagne.
Vert de chrôme.
Vert de montagne.
Poudre de bronze.

Couleurs peu vénéneuses.

Oxyde de zinc.
Chaux vive.
Oxyde d'antimoine.
Oxychlorure d'antimoine.
Blende.
Sulfure de cadmium.
Chromate de zinc.
Chromate de chaux.
Chromate de baryte.
Gomme-gutte.
Rouge-brun.
Smalt.
Vert de Rinmann.
Vert de Prusse.
Cinabre vert.
Vert Milory.
Bleu minéral.
Outremer.

Couleurs inoffensives.

Argent en coquille.
Carbonate de chaux.
Sulfate de chaux.
Sulfate de baryte.
Or.
Ocres jaunes et rouges.
Rouge de Venise.
Rouge d'Anvers.
Terra rosa.
Terre d'Italie.
Ocre de rue.
Jaune, violet, rouge de Mars.
Brun et orange de Mars.
Curcuma.
Jaune indien.
Stil de grain.
Laque de gaude.
Colcothar.
Bol d'Arménie.
Laque de garance.
Carmin de garance.
Laque de Fernambouc.
Carthame.
Carmin de cochenille.
Laque carminée.
Violet végétal.
Brun de manganèse.
Brun Van-Dyck.
Terre d'ombre.
Terre de Sienne.
Terre de Cologne.
Brun de Prusse.
Sépia.
Tous les noirs.
Encre de Chine.
Bleu de Prusse.
Indigo.
Carmin bleu.
Platt d'indigo.
Terre verte de Vérone.
Laque verte.
Vert de vessie.
Vert d'iris.

Nous compléterons ces généralités par l'étude succincte des couleurs les plus employées.

COULEURS BLANCHES.

Argent en coquilles. — Cet argent, dont les peintres se servent pour obtenir le ton blanc dit *ton d'argent*, est une couleur très solide et inoffensive. On s'en sert surtout dans l'enluminure.

Pour l'obtenir, on délaie dans de l'eau de gomme de la poudre d'argent provenant de la trituration avec du miel des feuilles d'argent battu, et l'on applique la liqueur gommeuse sur de petites coquilles. En général, la quantité d'argent déposée à la surface d'une coquille de grandeur ordinaire varie entre 6 et 8 centigrammes. (M. Lefort.)

Chaux. — La chaux, qui est une couleur faiblement vénéneuse, ne peut se mélanger avec les couleurs fines qu'elle altère rapidement, ni se délayer dans l'huile, parce qu'elle forme avec ce corps un savon fort peu soluble, qui jaunit au contact de l'air. On ne l'emploie que dans la peinture grossière à l'eau, telle que le badigeonnage.

Pour s'en servir, il suffit de la délayer dans de l'eau et d'ajouter de la colle au mélange ainsi formé, afin de lui donner du corps. Comme cette couleur présente parfois une teinte jaunâtre, on la blanchit en l'additionnant d'une petite quantité d'argile ocreuse et de noir de fumée.

L'alun donne de la solidité aux peintures à la chaux.

Blanc de zinc (oxyde de zinc). — Le blanc de zinc est une couleur fort belle, insoluble dans l'eau, les essences, les huiles grasses, fixe, indécomposable par la chaleur, offrant en un mot toutes les qualités d'une bonne couleur.

On a reproché, il est vrai, au blanc de zinc de coûter plus cher, de sécher moins vite et de ne pas couvrir aussi bien que le blanc de céruse; mais ces inconvénients sont plus que compensés par l'avantage de ne pas incommoder les ouvriers qui le préparent, de couvrir, à poids égal, une plus grande surface, et de ne pas communiquer aux boiseries des appartements l'odeur désagréable qui se manifeste toujours lorsqu'on a fait usage de couleurs à base de plomb, de cuivre ou d'arsenic; on peut d'ailleurs, à l'aide de corps d'un bas prix, accélérer la dessiccation des peintures au blanc de zinc.

L'application du blanc de zinc à la peinture doit donc être considérée comme un des progrès les plus importants qu'ait faits l'industrie moderne.

Pour obtenir le blanc de zinc, on oxyde ce métal, réduit en vapeur, à l'aide de l'air atmosphérique. (Voyez tome III, page 56.)

Le bénéfice dû à l'augmentation de poids que subit le zinc en s'oxydant suffit pour couvrir tous les frais de fabrication. 100 kilos de zinc devraient fournir 124 kilos d'oxyde, mais à cause de l'impureté du

métal et des pertes qu'entraîne toujours une fabrication en grand, cette quantité se réduit à 112 kilos environ.

Craie (carbonate de chaux). — Le carbonate de chaux est une couleur solide et inoffensive que l'on emploie dans la peinture à la détrempe. Afin de faire disparaître la teinte jaunâtre que présente le carbonate de chaux, on l'additionne d'une petite quantité d'ocre rouge et de noir de fumée.

Le carbonate de chaux destiné à la peinture se prépare en mettant la craie naturelle pulvérisée en suspension dans l'eau et en décantant rapidement la liqueur pour en séparer les particules de craie les plus ténues, qui sont seules employées.

Sulfate de chaux. — Ce sel, dont on fait grand usage dans la fabrication des papiers de tenture pour obtenir les fonds blancs, est une couleur solide, inoffensive et économique : on le livre au commerce au prix de 9 à 10 francs les 100 kilogrammes.

Le sulfate de chaux sert souvent à falsifier le blanc de zinc.

On se procure du sulfate de chaux convenable pour la peinture en pulvérisant et en tamisant le gypse naturel.

Sulfate de baryte. — Le sulfate de baryte est une couleur très belle et inoffensive, mais qui couvre mal. On s'en sert dans la fabrication des papiers peints.

Le sulfate de baryte naturel destiné aux besoins de la peinture doit être calciné, afin de le rendre friable, et soumis ensuite à un lavage semblable à celui que nous avons décrit en parlant de la craie.

Céruse (carbonate de plomb). — Cette couleur est d'un blanc éclatant : elle couvre parfaitement bien, et sèche avec rapidité; on la mélange ordinairement avec les couleurs à l'huile, dont elle augmente les propriétés couvrantes et siccatives.

Les deux inconvénients les plus graves que présente l'usage du blanc de céruse sont les maladies que cette couleur donne aux ouvriers qui s'en servent, et la facilité avec laquelle les émanations sulfhydriques la noircissent.

On falsifie souvent la céruse avec du sulfate de baryte, du sulfate de chaux, du sulfate de plomb ou de la craie. Le sulfate de baryte surtout est employé à cause de sa grande densité. Plusieurs analyses de céruse du commerce ont donné en centièmes les résultats suivants :

	BLANC de PLOMB SURFIN.	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Céruse	85	70	60	40 à 50
Sulfate de baryte	15	30	40	60 à 50
	100	100	100	100 100

Nous avons indiqué tome III, page 127, le moyen de découvrir de telles fraudes. Il ne faut pas oublier, en s'assurant de la pureté des produits, que dans certains pays on se sert de préférence à la céruse d'un mélange de blanc de plomb et de sulfate de baryte. Dans ce cas, l'addition du sulfate de baryte ne doit plus être considérée comme une falsification. Du reste, pour simplifier ces recherches, nous donnons la composition des mélanges les plus usités :

	BLANC HOLLANDAIS.	BLANC DE VENISE.	BLANC DE HAMBOURG.
Céruse.	1 partie.	1 partie.	1 partie.
Sulfate de baryte.	3 parties.	1 partie.	2 parties.

Les procédés de préparation de la céruse ont été décrits tome III, page 125.

On trouve quelquefois dans le commerce une couleur nommée *céruse de Mulhouse*, et qui n'est autre chose que du sulfate de plomb. Cette couleur couvre fort mal et est d'un usage restreint.

Divers sels, tels que le sulfite, l'antimoniate, l'antimonite, le tungstate de plomb, ont été substitués au blanc de céruse dans la peinture fine ; mais le prix élevé de ces substances s'oppose à ce que l'usage s'en répande. Elles présentent d'ailleurs les mêmes inconvénients que la céruse.

COULEURS JAUNES.

Or. — L'or est une couleur fort solide, que l'on emploie surtout dans la peinture des arabesques et dans la contrefaçon des objets de luxe chinois.

Dans le commerce l'or se trouve sous différents états : 1° en feuilles ; 2° en poudre; 3° en coquilles.

L'or en feuilles livré aux artistes présente des teintes diverses, suivant qu'il est plus ou moins pur. On distingue :

1° L'*or jaune fin*, or ordinaire.

2° L'*or vert*, alliage formé de

argent.	250 parties.
or.	750
	1000

3° L'*or blanc*, alliage d'or et d'argent fait en proportions variables.

4° L'*or rouge*, alliage formé de

cuivre.	250 parties.
or.	750
	1000

En broyant ces feuilles d'or avec du miel, on les réduit en une poudre qui possède tantôt un reflet jaune, tantôt un reflet vert. Cette poudre d'or, étant délayée dans une dissolution de gomme arabique pure et appliqué sur des coquilles, forme l'*or en coquilles*, dont on fait un si fréquent usage dans l'enluminure.

La quantité d'or que contient une coquille varie de 1 centigramme à 1 centigramme 1/2.

On désigne sous le nom d'*or en chaux*, la poudre d'or que l'on obtient en traitant par l'acide sulfurique les minerais d'argent aurifères d'Amérique.

L'*or d'Allemagne*, dont on se sert dans l'enluminure des estampes grossières, est un alliage de cuivre et de zinc.

Enfin, en fondant du cuivre et de l'étain dans certaines proportions, on produit un alliage de couleur jaune, qui est connu sous le nom d'*or de Manheim*.

Ocre jaune et ocre rouge. — L'ocre est une combinaison d'argile et d'oxyde de fer qui, selon qu'elle est hydratée ou anhydre, présente une teinte jaune ou une teinte rouge.

L'ocre jaune étant plus répandue que l'ocre rouge, et donnant naissance à cette dernière combinaison par une simple déshydratation, sera d'abord l'objet de notre étude.

La Saxe, la Hollande, la France, dans les départements de la Nièvre, du Cher, de l'Yonne, renferment de grandes quantités d'ocre jaune.

Avant de livrer l'ocre jaune au commerce, on la purifie comme la craie par un lavage, ou bien au moyen d'appareils ventilateurs semblables à ceux dont on se sert pour la fabrication du blanc de zinc.

L'abondance de l'ocre jaune dans la nature et la grande fixité des teintes de cette substance la font employer dans une foule de cas : on en consomme de grandes quantités dans la peinture à la détrempe, à la colle, à l'huile, et pour colorer les carreaux d'appartements.

L'ocre jaune, soumise à la calcination, perd de l'eau et se convertit en ocre rouge.

Ce dernier composé, que l'on rencontre aussi dans la nature en Bohême et en Thuringe, doit être considéré comme une combinaison ou plutôt un mélange d'argile et de peroxyde de fer anhydre. On le désigne dans le commerce sous les noms de *craie rouge*, de *rouge de Prusse*, de *rouge de Nuremberg* et de *terre rouge*. On le vend en fragments grossiers ou en poudre fine; dans ce dernier état, sa couleur est plus claire. Parfois aussi, mais ce cas est plus rare, le commerce le livre sous la forme d'une pâte que l'on obtient en broyant l'ocre rouge avec une petite quantité de chlorure de calcium qui, en attirant l'humidité de l'air, entretient la consistance pâteuse de la masse.

Quoique l'ocre rouge existe en assez grande quantité dans la nature, on ne se sert que de celle qui provient de la calcination de l'ocre jaune.

Il existe encore cinq espèces d'ocres que l'on a nommées :

Rouge de Venise.
Rouge d'Anvers.
Ocre de rue.
Terre d'Italie.
Terra rosa.

Ces différents corps présentent la même composition que l'ocre ordinaire, mais ils s'en distinguent par leur teinte, qui est plus riche.

Jaune de Mars. — Le jaune de Mars est une couleur belle et solide, dont on se sert en peinture fine. Cette couleur se prépare par deux procédés différents :

1° On précipite par la potasse un mélange formé de parties égales de dissolutions d'alun et de sulfate de protoxyde de fer (M. Bourgeois).

2° On traite le sulfate de protoxyde de fer par un lait de chaux ; il se forme un précipité verdâtre qui, exposé à l'air après avoir été lavé, prend la teinte jaune désirée.

La composition du jaune de Mars est donc très variable, puisque cette dernière méthode donne un mélange de sulfate de chaux et de sulfate de sesqui-oxyde de fer.

Par une calcination ménagée et opérée dans des conditions différentes, on transforme le jaune de Mars en *violet*, en *rouge*, en *brun* et en *orangé de Mars* ou *de fer* dont on se sert dans la peinture fine.

Orpiment (trisulfure d'arsenic). — Ce corps est employé dans la pein-

ture à l'huile. Il forme une couleur d'un beau jaune, mais peu solide, vénéneuse, et qui altère la plupart des couleurs avec lesquelles on la mélange.

Quoique l'orpiment se rencontre dans la nature, on ne se sert dans les arts que de celui qui a été obtenu artificiellement en chauffant un mélange de soufre en fleur et d'acide arsénieux. L'Allemagne, où cette fabrication s'opère en grand, n'exporte pas moins de 300,000 kilogrammes d'orpiment par année.

On s'est servi, dans ces derniers temps, de dissolutions ammoniacales d'orpiment pour peindre sur le marbre.

Laque minérale. — Cette substance, qui est d'un fort beau violet, résiste à l'action de l'air et de l'hydrogène sulfuré. Elle forme la base du *pinkcolour* dont on se sert pour colorer la faïence. On peut l'employer dans la peinture à l'huile et à la colle.

La laque minérale se prépare en calcinant pendant quelque temps au rouge sombre un mélange formé de 100 parties d'acide stannique et de 2 parties d'oxyde de chrôme. La masse refroidie présente l'aspect d'un verre brillant qui, pulvérisé, possède une teinte violette magnifique (M. Malaguti).

On peut encore obtenir la laque minérale en opérant de la manière suivante : On verse du bichlorure d'étain dans une dissolution de bichromate de potasse. Il se produit un précipité qu'on jette sur un filtre après l'avoir lavé par décantation. Ce précipité, encore humide, est trituré avec la moitié de son volume d'azotate de potasse, et soumis à une dessiccation lente. Lorsque le mélange est devenu assez consistant pour pouvoir subir la pulvérisation, on le réduit en poudre fine et on l'introduit, par petites quantités à la fois, dans du nitre en fusion. Il s'établit d'abord une réaction assez vive, qui s'affaiblit ensuite peu à peu, et finit par cesser complétement. On retire alors le creuset du feu et on l'abandonne au repos, afin que la laque minérale qui s'est formée puisse se déposer au fond. On décante le nitre fondu qui surnage et l'on enlève à l'aide de l'eau chaude la laque restée adhérente aux parois du creuset. Cette laque, ainsi préparée, est d'un jaune pâle. Pour lui donner une teinte violette, il suffit de la laver parfaitement avec de l'eau et de la calciner pendant une ou deux heures dans un fourneau à réverbère.

En employant cette dernière méthode, on évite la production d'une substance particulière, qui se forme parfois lorsqu'on calcine l'acide stannique avec l'oxyde d'étain, et qui communique à la laque un reflet grisâtre. (M. Ludersdorff.)

Jaune minéral (oxychlorure de plomb). — Le jaune minéral, connu sous les noms de *jaune de Paris*, *jaune de Turner*, *jaune de Cassel*, *jaune de Vérone*, est une couleur très fixe, qui noircit à peine sous l'influence de

l'hydrogène sulfuré, et que l'on emploie dans la peinture des décors et des équipages.

La nature fournit plusieurs variétés d'oxychlorure de plomb telles que la *mendipite*, la *berzelite*, la *kérazine* ; mais on ne se sert dans les arts que de celui qui a été obtenu d'une manière artificielle. (Voyez tome III, page 114.)

On a reconnu que la teinte de l'oxychlorure de plomb, qui varie du jaune pâle au jaune brun, est d'autant moins foncée que le chlorure alcalin mélangé à l'oxyde de plomb était en plus grande quantité. Toutefois les proportions qui doivent fournir la teinte la plus riche sont encore inconnues.

Jaune d'antimoine. — Ce jaune, dont la teinte est très belle et fort solide, s'emploie dans la peinture fine. Pour l'obtenir, on maintient en fusion, tout le temps qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, un mélange formé de 30 parties de bismuth, 240 parties de sulfure d'antimoine et 640 parties d'azotate de potasse, puis on le fait tomber dans de l'eau froide et on le lave longtemps par décantation.

L'antimoine et le bismuth se sont oxydés, et ont formé de l'antimoniate de bismuth, qui reste dans l'eau, à l'état pulvérulent.

On broie alors 1 partie de cet antimoniate de bismuth avec 8 parties de sel ammoniac et 128 parties de litharge ; et, après avoir fondu ce mélange dans un creuset, on le coule sur une plaque de fer chaud où il se prend en masse.

Il est facile de comprendre la réaction qui s'est opérée dans ce dernier traitement : au contact de la litharge, l'antimoniate de bismuth s'est converti en antimoniate de plomb, tandis que l'oxyde de bismuth et l'excès de litharge employés ont été transformés en oxychlorures par le sel ammoniac. (M. Mérimée.)

Le jaune d'antimoine est donc un mélange d'antimoniate de plomb avec de l'oxychlorure de plomb et de bismuth

Jaune de Naples. — Le jaune de Naples est une couleur fort solide et qui couvre assez bien. Plusieurs procédés ont été proposés pour l'obtenir ; mais nous nous bornerons à indiquer la méthode suivante, qui donne le produit le plus beau :

On chauffe doucement dans un creuset un mélange formé de 1 partie d'émétique pur, 2 parties d'azotate de potasse pur et 4 parties de chlorure de sodium. Lorsque la fusion est complète, on laisse refroidir le creuset, et, après l'avoir renversé, on en détache en le frappant légèrement la masse qu'il renferme. Cette masse, qui se compose alors de chlorure de sodium et de jaune de Naples, est épuisée par l'eau ; on la fait ensuite sécher doucement à l'air.

Le chlorure de sodium ne sert dans cette opération qu'à préserver le sel d'antimoine de la réduction. (M. Brunner.)

Jaune de chrôme (chromate de plomb). — Le jaune de chrôme est une couleur très belle, qui couvre fort bien. On s'en sert surtout pour peindre les équipages.

La teinte du jaune de chrôme varie avec la méthode qui a été employée pour obtenir cette couleur.

Si l'on précipite à chaud le chromate de potasse par l'acétate de plomb, il se produit un chromate de plomb d'une teinte vive et fort riche.

En faisant digérer du sulfate de plomb nouvellement précipité et encore humide avec une dissolution de chromate de potasse, on donne naissance à un chromate de plomb d'un jaune éclatant. Ce sel contient ordinairement une petite quantité de sulfate de plomb qui augmente sa densité. Il couvre bien, et peut être livré à bas prix au commerce. (M. Liebig.)

Les deux jaunes de chrôme dont nous venons de parler sont neutres et de couleur citrine. On trouve aussi dans le commerce des jaunes de chrôme basiques d'une teinte orange. Ces derniers sels s'obtiennent :

1° En attaquant à l'ébullition le chromate de potasse par la céruse. Il se produit du carbonate de potasse et un chromate basique de plomb qui, après avoir été lavé et calciné au rouge, présente une teinte écarlate.

2° En attaquant au rouge le chromate de plomb par l'azotate de potasse. Il se forme du chromate de potasse et du chromate de plomb basique d'un beau rouge de cinabre. (MM. Liebig et Wœhler.)

3° En faisant digérer à froid du carbonate de plomb nouvellement précipité et encore humide avec une solution de chromate de potasse. Le jaune de chrôme préparé par cette méthode est d'une teinte jonquille. (M. Winterfeld.)

4° En traitant à l'ébullition le chromate de plomb par un lait de chaux. Ce dernier procédé est fort économique ; il donne une couleur de bonne qualité.

Le produit désigné sous le nom de *jaune de Cologne* est un mélange de 25 parties de chromate de plomb, de 60 parties de sulfate de chaux et de 15 parties de sulfate de plomb. (M. Boutron.)

On se sert aussi en peinture du jaune indien, de la résine de gommegutte et de la matière colorante du curcuma. Ces trois substances sont peu employées. Disons, en terminant l'étude des principales couleurs jaunes, que dans ces dernières années on a proposé de remplacer le

chromate de plomb par le chromate de zinc. Ce sel présente une teinte très belle et qui est inaltérable à l'air. Il ne noircit pas sous l'influence de l'hydrogène sulfuré ; il couvre parfaitement bien et se mélange facilement avec toutes les couleurs. (MM. Barruel et Leclaire.)

COULEURS ROUGES.

Massicot, *minium*, *litharge*. — Ces trois corps forment des couleurs solides, inoffensives, et dont on se sert fréquemment en peinture.

Colcothar, *rouge d'Angleterre* (sesqui-oxyde de fer). — Le colcothar est inaltérable à l'air et peut se mélanger avec toutes les couleurs sans les décomposer. On l'obtient en calcinant le sulfate de protoxyde de fer ou bien en précipitant ce sel par le carbonate de soude et en chauffant au rouge le précipité qui s'est formé.

Rouge brun. — Le rouge brun est un mélange de minium et d'oxyde de fer assez employé dans la peinture à l'huile. On le prépare en fondant ensemble dans un creuset 1 partie d'oxyde de fer et 10 parties de minium.

Réalgar (bisulfure d'arsenic). — Les terrains primordiaux renferment une assez grande quantité de réalgar ; mais on ne se sert en peinture que de celui qui a été obtenu en calcinant un mélange intime de 8 parties d'acide arsénieux et de 4 parties de fleurs de soufre.

Ce réalgar artificiel est d'un rouge foncé. Il couvre bien ; mais sa faible solidité et ses propriétés vénéneuses en bornent l'emploi à un petit nombre de cas.

Carmin de cochenille. — On prépare pour la peinture une riche couleur rouge désignée sous le nom de *carmin*. Nous donnons ici les différents procédés de préparation de cette couleur.

1° On fait bouillir pendant vingt minutes dans une chaudière qui ne reçoit la chaleur que dans la partie inférieure :

Cochenille.	500 grammes.
Soude d'Alicante . . .	7,6
Eau.	18 litres.

Dans le vase retiré du feu, on ajoute :

Alun pur	24 grammes.
Crème de tartre. . . .	4

Le mélange, bien agité, passe successivement de la teinte violacée à la teinte rosée et rouge vif : on y voit déjà en suspension quelques flocons de carmin. La liqueur est décantée à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'elle ne laisse plus déposer aucune portion de cochenille. On y ajoute

alors deux blancs d'œufs bien battus, on agite convenablement, et si le carmin ne nage pas en flocons dans la liqueur, on la chauffe jusqu'à ce qu'il se produise à sa surface ; on laisse reposer ; la matière, décantée avec soin, est lavée, jetée sur une toile, et séchée ensuite à 30° dans une étuve.

2° Dans la préparation que nous venons de décrire, on ne retire ordinairement que 24 grammes de carmin ; mais on en obtient encore 12 grammes environ, si dans la liqueur décantée et portée à l'ébullition, on projette deux blancs d'œufs battus. Ce carmin est presque aussi beau que le premier ; mais comme il est grenu, il se délaie mal et convient peu pour la peinture.

3° *Carmin à la colle.* — On fait bouillir pendant quelques minutes dans 40 litres d'eau :

Cochenille	500 grammes.
Sous-carbonate de potasse. .	14

Le vase étant retiré du feu, on y projette 32 grammes d'alun en poudre, et, après avoir agité et laissé reposer, on décante soigneusement ; la liqueur est remise sur le feu et additionnée de 14 grammes de colle de poisson dissoute dans une suffisante quantité d'eau et passée au tamis de soie. Lorsque le carmin apparaît à la surface du bain, le vase est retiré du feu, et après avoir agité de nouveau pendant un quart d'heure, on laisse déposer ; ensuite le liquide est décanté et la matière est mise à sécher après un dernier lavage.

Le carmin qui a subi une ébullition est moins vif que celui qui a été préparé à une température peu élevée. L'ébullition n'a pour but que de favoriser la combinaison du carmin avec la colle ou l'albumine et d'en déterminer le dépôt ; pour obvier aux inconvénients de cette ébullition, on peut verser dans la liqueur, qui a déjà reçu la colle de poisson, une dissolution étendue de chlorure d'étain. Cette addition doit être faite avec beaucoup de précaution, à plusieurs reprises et jusqu'à ce que le carmin se sépare ; un excès de chlorure communiquerait au produit une couleur brune. Le carmin préparé à la colle est aussi beau et plus léger que celui qu'on prépare au blanc d'œuf.

On utilise le résidu de la cochenille dont on a retiré le carmin pour la préparation des *laques carminées*. Dans une décoction de ce résidu, on verse une dissolution d'alun et quelques gouttes de chlorure d'étain ; puis on ajoute dans la liqueur filtrée une dissolution de carbonate de soude, qui précipite l'alumine. La décoction, abandonnée à elle-même pendant un certain temps, entre en fermentation et produit alors une belle matière colorante écarlate dont s'empare facilement l'alumine en gelée.

On mêle quelquefois de l'extrait de bois de Brésil à la cochenille : cette falsification se reconnaît en traitant la cochenille par l'eau et soumettant

ensuite cette eau à l'action du bichromate de potasse; la liqueur légèrement chauffée prend une teinte brun foncé.

Cinabre, *vermillon* (sulfure de mercure). — Le cinabre, dont on fait grand usage dans la peinture à l'eau et à l'huile, est dépourvu de solidité. On le prépare par voie sèche et par voie humide : dans ce dernier cas on lui donne le nom de *vermillon*.

Nous avons fait connaître (tome III, page 288) les différentes méthodes que l'on a proposées pour obtenir de beau sulfure de mercure.

Laque de garance. — La laque de garance est une couleur inoffensive et très solide. On s'en sert dans la peinture à l'eau et dans la peinture à l'huile.

Telle qu'on la rencontre dans le commerce, la garance est tantôt d'un rouge sombre, tantôt d'un rouge clair légèrement jaunâtre. On lui donne dans le premier cas le nom de *garance palus*, dans le second cas le nom de *garance rosée*. Cette différence de teinte est produite par la nature du terrain dans lequel la plante a pris son accroissement. La garance palus croît surtout dans les anciens marécages desséchés. La plante trouve, dans les abondants détritus végétaux et animaux que le sol renferme, des carbonates alcalins qui servent à la production de la substance colorante. On récolte la garance rosée dans les terrains légers qui ne renferment qu'une petite quantité d'humus.

Les marques suivantes, adoptées par les fabricants, indiquent la nature et la richesse des différentes espèces de garances d'Avignon :

O, ou *mulle*, c'est-à-dire de mauvaise qualité.
P, ou *palus*.
PP, ou *palus pur*.
R, ou *rosée*.
PR, ou *mi-palus, mi-rosée*.

La laque de garance s'obtient par plusieurs procédés :

1° On fait macérer à deux ou trois reprises 2 kilos de racine de garance dans de l'eau froide, afin d'enlever une matière colorante d'un jaune fauve qui altérerait la teinte de la laque. La racine, ainsi purifiée, est traitée à une douce chaleur par une dissolution de 1 kilogramme d'alun dans 12 kilogrammes d'eau. Au bout de deux ou trois heures, on filtre la liqueur et l'on y ajoute peu à peu une dissolution de carbonate de soude pur, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de laque (Robiquet et Colin).

2° On traite pendant un quart d'heure environ des parties égales d'alun et de garance par 10 parties d'eau bouillante. En filtrant alors la liqueur, la neutralisant par une dissolution de carbonate de soude, et la portant à l'ébullition, on produit du sulfate d'alumine tribasique qui se précipite, entraînant avec lui la matière colorante. La laque, ainsi préparée, doit subir un lavage prolongé avant d'être livrée au commerce (M. Persoz).

Ce dernier mode de préparation permet d'utiliser la garance qui a déjà servi à la teinture.

On se sert aussi dans la peinture de quelques couleurs rouges dont voici la liste :

Scarlet (bi-iodure de mercure)	Couleur rouge très belle, dont on se sert en miniature, et qui se précipite lorsqu'on mélange deux dissolutions, l'une d'iodure de potassium, l'autre de bichlorure de mercure.
Pourpre de Cassius.	Dont on fait usage en miniature.
Carmin de garance.	Produit en faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur la garance d'Avignon : on l'emploie dans la miniature.
Laque de Fernambouc	Couleur facilement altérable, employée pour peindre les décors, et qu'on prépare en traitant le bois de Fernambouc par une dissolution bouillante d'alun additionnée de craie et d'amidon.
Violet végétal.	Couleur obtenue en faisant agir les sels de plomb sur l'hématoxyline.
Chaux métallique (arséniate de protoxyde de cobalt)	Couleur dont on fait usage dans la peinture à l'huile et qu'on obtient en grillant à l'air l'arséniure de cobalt.
Bol d'Arménie.	Couleur assez belle, présentant, par sa composition et ses propriétés, la plus grande analogie avec l'ocre rouge.

COULEURS BRUNES.

Brun Van-Dyck. — Le brun Van-Dyck est une couleur solide dont on se sert dans la peinture à l'eau et à l'huile. On le produit en calcinant à plusieurs reprises l'ocre jaune ou le colcothar.

Terre d'ombre. — Cette substance, qu'on trouve dans l'île de Chypre, est employée comme couleur d'application; elle présente la composition suivante :

Oxyde de fer hydraté.	48
Oxyde de fer manganèse	20
Silice	13
Alumine	3
Eau.	14
	98

(KLAPROTH.)

Terre de Cologne. — Ce corps est une couleur solide fort employée dans la peinture à l'huile. On le rencontre dans les terrains sédimentaires à Bruhl et à Liblar, près de Cologne.

Bistre. — Le bistre, dont on se sert en peinture pour obtenir les tons plats, est le résidu du traitement par l'eau de la suie de bois.

Terre de Sienne. — Ce corps se rencontre dans les environs de Sienne. On s'en sert pour obtenir la nuance acajou dans la peinture en bâtiments. Le commerce la livre à l'état naturel et *brûlée* ou *calcinée.* Dans ce dernier état, elle présente une teinte rougeâtre particulière qui est très recherchée.

Sépia. — La sépia est une couleur inoffensive qui fournit des teintes très belles et très fixes. On l'emploie surtout dans la peinture à l'eau. Elle se rencontre, sous l'aspect d'une liqueur noirâtre, dans la vessie de la sèche, céphalopode assez répandu dans la Méditerranée. Ces vessies, séparées de l'animal et séchées au soleil, sont unies les unes aux autres en forme de chapelet et livrées au commerce.

Pour obtenir la sépia à l'état de poudre impalpable, il faut l'extraire de la vessie qui la renferme, la triturer avec une dissolution concentrée de carbonate de potasse, faire bouillir ce mélange pendant vingt minutes, et, après avoir filtré la liqueur, la neutraliser par un acide; la matière colorante qui se précipite est lavée avec soin et séchée à une douce chaleur.

Il existe encore plusieurs couleurs brunes moins importantes et dont voici les noms :

Brun de manganèse, obtenu avec le bi-oxyde de manganèse.
Brun doré de plomb, obtenu avec le bi-oxyde de plomb.
Brun de Prusse, obtenu avec le bleu de Prusse.
Bitume.
Ulmine, obtenue avec le sucre et les acides.
Brun de chicorée, obtenu avec la racine de chicorée.

COULEURS NOIRES.

Charbons végétaux et animaux. — On fait usage en peinture de deux espèces de charbon : l'une provient de la carbonisation incomplète du bois ou de certaines parties des plantes ; l'autre est le résidu de la calcination en vase clos des os ou de l'ivoire.

Les charbons végétaux sont désignés sous les noms de :

Noir de pêche. (Noir employé en Angleterre pour obtenir la nuance vieux-gris, *old gray.*)
Noir de hêtre. (Noir avec lequel on prépare le gris d'argent connu sous le nom de *bleu de hêtre.*)
Noir de liége.
Noir de vigne. (Noir qui, mélangé avec le blanc d'argent, donne un beau gris d'argent.)
Noir de châtaigne.
Noir de Francfort.
Noir d'Allemagne.

Noirs de fumée.

Il existe plusieurs noirs de fumée : les plus employés sont les noirs de fumée de résine et de lampe.

Ces noirs sont ordinairement mélangés avec des substances étrangères et présentent une odeur désagréable. On peut les *dégraisser*, c'est-à-dire les purifier, soit en les calcinant jusqu'au rouge à l'abri du contact de l'air, soit en les traitant par une dissolution de potasse étendue et chaude ; dans ce dernier cas, après que le noir s'est déposé, on décante la liqueur et on lave jusqu'à ce que l'eau soit devenue insipide et inodore.

Noir de fumée de résine. — On le prépare en brûlant des matières résineuses dans une marmite de fonte placée sur un fourneau, et en condensant les produits de la combustion dans une chambre de bois de sapin dont les parois sont recouvertes de peaux de mouton destinées à retenir le noir de fumée.

On peut aussi faire rendre les produits de la combustion dans une grande chambre de maçonnerie séparée vers le milieu par une toile dont le tissu arrête le noir de fumée entraîné par le courant d'air qui s'établit entre le foyer et une cheminée pratiquée un peu plus loin que la toile.

Noir de lampe. — Le noir de lampe présente l'aspect d'une poudre fine et brillante. Cette couleur s'obtient ordinairement en brûlant l'huile qui se forme dans la distillation des os et des graisses communes. Les produits de la combustion passent d'abord dans un cylindre de tôle où se déposent presque toutes les impuretés, tandis que le noir, qui est plus

léger, se rend dans une suite de cylindres de toile à mailles très fines, où on le retrouve après l'opération à l'état de poudre impalpable.

Encre de Chine. — L'encre de Chine, dont on se sert surtout dans les lavis, est formée de noirs très divisés, qu'on rend adhérents au moyen d'une substance gluante, telle que la gomme ou la gélatine.

Pour l'obtenir, il faut prendre de la colle de Flandre et la traiter à l'ébullition par une eau additionnée d'une petite quantité d'acide sulfurique, jusqu'à ce que la liqueur cesse de se prendre en masse par le refroidissement. En saturant alors l'acide par la craie et en filtrant la dissolution, on obtient une liqueur parfaitement transparente, que l'on mélange avec un extrait concentré de noix de galle. Il se forme aussitôt un précipité blanc, qu'on lave et que l'on dissout ensuite à chaud dans de la colle clarifiée comme nous venons de l'indiquer ; on concentre la liqueur jusqu'au point où, mélangée avec le noir de fumée, elle forme un pâte assez consistante pour pouvoir être moulée. On introduit alors ce mélange dans des moules de terre cuite qui, en absorbant l'humidité, permettent d'enlever facilement les bâtons d'encre de Chine. On fait ensuite sécher ces bâtons sous la cendre chaude, afin d'éviter qu'ils se fendillent. (M. Mérimée.)

La qualité de l'encre de Chine dépend de la nature, des proportions du charbon et de la colle dont elle est formée. On a reconnu que le noir de fumée de résine est, de tous les noirs, celui qui donne à l'encre la teinte la plus foncée et la plus stable. Quant aux proportions de colle et de charbon, elles ne peuvent être déterminées que par tâtonnements. On peut cependant s'assurer par deux essais que le mélange est convenablement opéré. On imprègne d'encre un pinceau et une plume, on passe l'une sur du papier et l'autre sur de la porcelaine. Si la couche appliquée sur la porcelaine est brillante, c'est un signe que la colle est en quantité suffisante ; si l'encre qui se trouve sur le papier n'est point, après sa dessiccation, détrempée par un pinceau humide, on est assuré que la colle n'est point en excès.

A ces deux indices de la bonne qualité de l'encre de Chine, on peut ajouter ceux qui suivent : une teinte d'un beau noir foncé tirant sur le bleu ou sur le roux, une cassure nette et brillante, une faible densité, une pâte fine, homogène, non fendillée.

On se sert parfois aussi en peinture du noir de fumée de houille, et du noir de bougie. Ce dernier noir se prépare en brûlant des bougies au-dessous d'une plaque métallique sur laquelle le noir vient se condenser.

COULEURS BLEUES.

Bleu de Prusse. — Ce corps, tel qu'on le trouve dans le commerce, se présente sous la forme de pains d'un bleu foncé à reflets cuivrés. On s'en sert fort peu pour la peinture à l'huile. Son principal usage est dans la fabrication des papiers de tenture et dans la peinture à l'aquarelle.

Le bleu de Prusse, s'altérant facilement sous l'influence de la radiation solaire, doit autant que possible n'être appliqué que sur des objets placés à l'ombre. Il est en outre indispensable, lorsqu'on l'emploie à l'huile, de ne le mélanger avec ce dernier corps qu'au moment de s'en servir, parce qu'il se *graisse* et s'étend alors difficilement.

Les divers procédés par lesquels on produit le bleu de Prusse reviennent tous à précipiter un sel de fer au maximum, par le cyanoferrure de potassium.

Bleu Thenard. — Ce bleu, qui présente une grande solidité, s'obtient en calcinant un mélange intime de phosphate de cobalt et d'alumine pure.

La teinte du bleu cobalt varie avec les proportions d'alumine qui ont été employées pour le préparer. On produit un bleu pâle en calcinant 4 parties d'alun avec 1 partie de phosphate de cobalt; en chauffant 1 partie de ce phosphate avec 1 partie d'alun, on obtient un bleu verdâtre.

Il paraît démontré que l'acide phosphorique n'intervient pas dans la réaction, car on peut produire une couleur comparable par sa beauté au bleu Thenard, en chauffant fortement de l'alumine qui a été mouillée avec une dissolution d'azotate de cobalt. Le bleu Thenard doit donc être considéré comme une combinaison d'alumine et d'oxyde de cobalt dans un état d'oxydation encore indéterminé.

Smalt. — Nous complétons ici les détails précédemment donnés sur le smalt.

Pour se procurer le smalt destiné à la peinture, on mêle de la mine de cobalt grillée et tamisée (safre) avec du sable et de la potasse pure, puis on fond ce mélange dans un vase de terre muni à la partie inférieure d'un trou que l'on peut déboucher à volonté.

La masse fondue se compose de trois couches distinctes : la couche inférieure est du speiss ; la couche supérieure, nommée *fiel de verre*, est un mélange de chlorure de potassium, de sulfate, de silicate et d'arséniate de potasse ; enfin la couche intermédiaire (verre bleu) est le smalt. Après avoir retiré, à l'aide d'une cuiller de fer chaude, la couche de fiel de verre, on fait écouler au dehors par l'ouverture inférieure le speiss fondu, puis on enlève le smalt que l'on pro-

jette dans de l'eau froide. Les creusets de terre sont alors rechargés pour une nouvelle opération.

Le smalt retiré de l'eau est pulvérisé, lavé avec soin, et séparé par lévigation en différentes qualités.

Comme la teinte du smalt est d'un bleu d'autant plus foncé que l'arsenic est en moindre quantité dans le minerai de cobalt, on a proposé de fabriquer le smalt avec de l'oxyde de cobalt pur. Le produit ne laisse alors plus rien à désirer sous le rapport de la teinte, mais son prix élevé en restreint beaucoup l'emploi.

Le smalt le plus grossier sert comme sable pour sécher l'écriture, le reste est employé dans la peinture à l'eau.

Outremer. — La solidité et la vivacité de la teinte de cette couleur la rendent extrêmement précieuse pour la peinture.

Comme nous l'avons dit (tome II, page 199), on a longtemps retiré l'outre-mer d'un minéral assez rare, le *lapis lazuli;* mais aujourd'hui on ne fait usage que de l'outremer artificiel. Le prix de l'outremer naturel surfin, qui s'élevait encore en 1828 à 200 francs les 30 grammes, s'est réduit à 50 francs le kilogramme, dès que cette production artificielle a été trouvée.

Bleu de montagne (carbonate de cuivre basique). — Voici quelques nouveaux détails sur les propriétés de cette couleur.

La fixité et la richesse de ton du bleu de montagne le font considérer comme une bonne couleur, mais la nature ne l'offrant qu'en petites quantités, on a dû rechercher le moyen de le produire artificiellement. Plusieurs fabricants anglais sont parvenus, par un procédé qu'ils tiennent secret, à préparer un bleu artificiel comparable au bleu de montagne; après bien des essais, l'industrie française a obtenu de son côté un corps assez beau, désigné sous le nom de *cendres bleues*, mais qui ne peut rivaliser avec le bleu anglais.

Les procédés employés en France pour produire les cendres bleues sont au nombre de deux :

Le premier procédé consiste à décomposer par la chaux l'azotate de cuivre dissous, et après avoir lavé le précipité qui s'est formé, le calciner avec 8 pour 100 de son poids de chaux vive (Pelletier).

Le second procédé consiste : 1° à faire agir un mélange de chaux et de potasse sur le carbonate de cuivre bibasique, qui se forme lorsqu'on traite une dissolution de chlorure de cuivre par la chaux éteinte; 2° à agiter dans de grands vases de grès avec du sulfate de cuivre et du sel ammoniac dissous le mélange de carbonate et d'oxyde de cuivre qui s'est produit; 3° à séparer par décantation, après quatre ou cinq jours, le précipité qui se trouve au fond du vase, et à le faire sécher à une douce chaleur. Il porte alors le nom de cendres bleues en poudre.

Les fabricants de papier se servent de ces cendres bleues avant leur

dessiccation et leur donnent le nom de *bleu en pâte*. Les cendres bleues en poudre couvrent mal, et ne sont employées que dans la peinture des décors.

Le dernier mode de production que nous venons d'indiquer donne un bleu plus riche, à cause de la réaction qui s'opère entre le sel de cuivre et l'ammoniaque, mais ce bleu est très instable. Aussi, presque tous les papiers de tenture colorés en bleu passent-ils très rapidement. Cependant ce procédé est aujourd'hui plus employé que celui de Pelletier.

Indigo. — L'indigo s'emploie dans la peinture à l'eau et dans la peinture à la colle, pour lesquelles il fournit des nuances d'un bleu magnifique; mais cette couleur s'altère promptement sous l'influence de la radiation solaire.

L'indigo que livre le commerce, et qui n'a pas été falsifié, renferme ordinairement :

Du gluten ;
Un principe colorant brun ;
Un principe colorant rouge ;
Un principe colorant bleu ;
De la fécule ;
De la silice ;
De l'alumine ;
De l'oxyde de fer ;
De la chaux.

(BERZELIUS.)

On se sert encore dans la peinture : 1° du *carmin bleu*, précipité obtenu en versant de la potasse dans une dissolution de bleu de Saxe; 2° du *platt d'indigo*, mélange de bleu de Prusse, d'indigo, de smalt, d'amidon et de farine de riz ; 3° de l'*outremer de cobalt*, combinaison de l'oxyde de cobalt avec l'alumine.

COULEURS VERTES.

Terre verte de Vérone. — La terre verte de Vérone est une couleur inoffensive et très fine, qui sert surtout dans la peinture de paysage et de marine.

On la rencontre dans la nature en masses terreuses ou en petits granules incrustés irrégulièrement dans les roches amygdaloïdes, dans les basaltes et dans les porphyres.

La terre de Vérone, qui est, à l'état naturel, d'un vert céladon, devient d'un vert clair lorsqu'on la réduit en poudre ; le frottement la rend brillante ; sa texture est grenue. Elle exhale, par immersion dans l'eau, l'odeur qui est commune aux argiles. Sa composition, d'après une analyse faite sur un échantillon rapporté de Vérone, est la suivante :

Silice	51,25
Alumine	7,25
Protoxyde de fer	20,72
Magnésie	6,16
Soude	6,21
Eau	4,49
Protoxyde de manganèse	traces.

(M. Delesse.)

On n'a pu encore déterminer à quelle substance est due la coloration verte de la terre de Vérone.

Vert de chrôme (oxyde de chrôme). — Cette couleur, qui est très belle et très solide, se mélange facilement avec toutes les couleurs ; mais elle est d'un prix très élevé. Le vert-émeraude, qui est le plus beau de tous les verts de chrôme, coûte 140 francs le kilogramme.

Nous avons déjà fait connaître (tome II, page 551) les méthodes employées pour obtenir l'oxyde de chrôme.

La calcination du bichromate de potasse avec la fécule de pomme de terre fournit un oxyde de belle qualité, et qui peut être livré au commerce au prix de 1 fr. 20 à 1 fr. 30 le kilogramme (M. Binder).

Vert-de-gris. — Le vert-de-gris est une combinaison peu stable et très vénéneuse d'acétate bibasique et d'acétate tribasique de cuivre.

Cette couleur, dont nous avons déjà indiqué la préparation (tome IV, page 164), se rencontre dans le commerce sous deux aspects différents : elle est tantôt d'un vert clair, tantôt d'un bleu verdâtre. Cette dernière teinte paraît due à un excès d'acétate sesquibasique.

Verdet. — Le verdet forme de gros prismes rhomboïdaux, d'un vert très foncé et d'une saveur astringente et sucrée. Cette couleur, peu solide et très vénéneuse, est d'un usage restreint. On obtient, en la dissolvant dans une eau alcaline, une liqueur verte connue sous le nom de *vert d'eau*, et assez employée pour les lavis.

Le verdet, qui se prépare en attaquant le vert-de-gris par l'acide acétique, est mélangé parfois frauduleusement avec du sulfate de fer ou du sulfate de cuivre. Ces falsifications peuvent être reconnues au moyen du chlorure de baryum, qui ne doit pas troubler la dissolution de verdet, et au moyen de l'ammoniaque, qui doit dissoudre ce sel sans laisser de résidu.

Vert de Schéele (arsénite de cuivre). — Le vert de Schéele, dont la teinte verte se modifie assez rapidement, surtout sous l'influence de l'humidité, sert également dans la peinture à l'eau et à l'huile ; on en fait aussi usage dans la fabrication des papiers peints.

Ce sel est excessivement vénéneux ; on a constaté, depuis une dizaine d'années, que les papiers qui en sont imprégnés ont sur l'air des appartements une influence dangereuse, due sans doute au gaz hydrogène arséniqué que l'arsénite de cuivre exposé à l'air dégage en se décomposant (MM. Gmelin et Louyet).

La préparation du vert de Schéele, a été indiquée tome III, page 201.

Vert de Schweinfurt. — Le vert de Schweinfurt est une couleur d'une teinte aigue-marine très belle, inaltérable à l'air, plus solide, plus brillante et beaucoup moins vénéneuse que le vert de Schéele, auquel elle est généralement préférée.

Cette couleur est souvent falsifiée avec du sulfate de baryte et du sulfate de chaux. On reconnaît que le vert de Schweinfurt est pur, lorsque les acides azotique et chlorhydrique le dissolvent entièrement, et que la dissolution n'est point troublée par le chlorure de baryum.

Bronze. — On distingue dans la peinture le bronze naturel et le bronze faux. Des alliages de cuivre et d'autres métaux, réduits en poudre, fournissent le bronze naturel. Le bronze faux s'obtient en mélangeant de la céruse, du noir de fumée, du jaune de chrôme et du bleu de Prusse.

Le bronze naturel présente une teinte jaunâtre qui se change bientôt en jaune-brun.

Pour obtenir cette couleur on broie avec du miel des feuilles minces de bronze, et après avoir enlevé avec de l'eau chaude le miel qui a servi à faciliter la trituration, on fait sécher la poudre métallique.

A Nuremberg, on triture la poudre de laiton avec de l'huile d'olive et l'on produit ainsi un bronze de très belle qualité.

Nuremberg livre au commerce la poudre de bronze par paquets de 30 grammes et sous les noms suivants :

Bronze florentin ou cramoisi ;
Bronze doré rouge ;
Bronze doré pâle ;
Bronze blanc ;
Bronze vert.

On désigne sous le nom de *bronze blanc* de la poudre d'étain que l'on prépare en agitant, jusqu'à refroidissement complet, de l'étain en fusion dans une boîte sphérique de bois.

L'*argent massif* est un alliage de bismuth, d'étain et de mercure qui, ainsi que le bronze blanc, s'emploie pour obtenir en peinture la teinte du fer.

On fait encore usage en peinture des couleurs vertes suivantes :

Ocre verte.	Mélange de cyanure de fer vert et de terres alcalines.
Vert de Prusse.	Cyanure de fer et de cobalt.
Cinabre vert.	Mélange en proportions variables de chromate de plomb et de bleu de Prusse.
Vert de montagne, ou vert de Brême.	Carbonate de cuivre basique.
Cendres vertes.	Mélange de sulfate et d'arsénite de cuivre.
Vert de Mitis.	Arséniate de cuivre.
Vert Paul Véronèse	Arséniate de cuivre obtenu par un procédé secret.
Vert Milory	Dont la composition est inconnue.
Vert anglais	Mélange d'arsénite de cuivre et de sulfate de baryte ou de sulfate de chaux.
Vert minéral.	Mélange de vert de Schéele, de céruse, d'oxyde noir de cuivre, de bleu de montagne et d'acétate de plomb.
Vert de vessie	Laque obtenue avec la matière colorante du nerprun.
Vert d'iris.	Préparé en faisant digérer de l'épiderme d'iris avec une solution d'alun.

FIN DU TOME CINQUIÈME.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME CINQUIÈME.

Pages.

CHIMIE ORGANIQUE (SUITE) 1

ALCOOLS. 1

Généralités sur les alcools. 1

Généralités sur les éthers 3

ALCOOL 16

Alcool potassé. — Éthylate de potasse. 16

Action de l'alcool sur les sels. 21

ALDÉHYDE 23

Résine-aldéhyde. 23

Acide aldéhydique. — Acide acéteux. — Acide lampique 24

Aldéhydate d'ammoniaque. 24

Acide trigénique 25

Métaldéhyde. 25

Élaldéhyde 25

Paraldéhyde. 25

Mercaptan acétylique 25

Thialdine 26

Sélénaldine 27

Carbothialdine 27

Hydrocyanaldine 27

Alanine. 28

ACÉTAL. 28

ÉTHER. 29

Éthyle 34

Dérivés de l'éthyle. 35

Zinc éthyle. 35

Éthylate de zinc 35

Hydrure d'éthyle. 36

Stibéthyle. 36

Antimonite de stibéthyle. 36

Liste des composés du stibéthyle. 37

Iodure de stibéthylium. 37

Oxyde hydraté de stibéthylium 37

Stannéthyle 37

Oxyde de plombéthyle. 37

Liste des dérivés du plombéthyle 37

Arséniobiéthyle. 37

Iodure d'arséniobiéthyle 37

Arséniotriéthyle 37

Formules des composés de l'arséniotriéthyle 37
Iodure d'arséniotriéthylium 38
Bismuthéthyle 38
Liste des dérivés du bismuthéthyle 38
Bismuthtriéthyle 38
Mercuréthyle 38
Liste des composés du mercuréthyle 38
ACTION DU CHLORE SUR L'HYDROGÈNE BICARBONÉ 39
Liqueur des Hollandais 39
Hydrogène bicarboné monochloré 39
Liqueur des Hollandais bichlorée 40
Liqueur des Hollandais trichlorée 40
Hydrogène bicarboné trichloré 40
ACTION DU BROME SUR L'HYDROGÈNE BICARBONÉ 41
Hydrogène bicarboné monobromé 41
ACTION DE L'IODE SUR L'HYDROGÈNE BICARBONÉ 41
Hydrogène bicarboné mono-iodé 42
ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL 42
Chloral 42
Hydrates de chloral 43
Chloralide 43
ACTION DU BROME SUR L'ALCOOL 43
Bromal 43
ACTION DE L'IODE SUR L'ALCOOL 43
Iodal 43
ACTION DU CHLORE SUR L'ÉTHER 44
Éther bichloré 44
Éther perchloré 44
Chloroxéthose 45
Bromure de chloroxéthose 45
Aldéhyde perchloré 45
ACTION DES ACIDES SUR L'ALCOOL 45
Acides viniques 46
ACIDE SULFOVINIQUE 46
Sulfovinates 47
Formules des principaux sulfovinates 47
Sulfovinate de potasse 47
Sulfovinate de baryte 47
Sulfovinate de chaux 47
Sulfovinate de plomb 47
Sulfovinate d'argent 48
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HYDROGÈNE BICARBONÉ . . 48
Acide althionique 48
Sulfate de carbyle 48
Acide éthionique 48
Acide iséthionique 48
HUILE DE VIN LÉGÈRE 48

HUILE DE VIN PESANTE 48
Huile douce de vin 48
Éthérine 49
Éthérole 49
ACIDE PHOSPHOVINIQUE 49
ACIDE PHOSPHOBIVINIQUE 49
Éther phosphorique neutre 50
ACIDE ÉTHÉRÉOPHOSPHOREUX 50
ACIDE SULFOXYPHOSPHOVINIQUE 50
ACIDE ARSÉNIOVINIQUE 50
ACIDE CARBOVINIQUE 50
ACIDE OXALOVINIQUE 51
ACIDE CHLOROXALOVINIQUE 51
ACIDE BISULFOCARBOVINIQUE. — ACIDE XANTHIQUE 51
ACIDE TARTROVINIQUE 52
ACIDE PARATARTROVINIQUE 52
ACIDE MÉCONOVINIQUE 53
Acide méconobivinique 53
ACIDE COMÉNOVINIQUE 53
Liste des principaux acides viniques 54
ACTION DES HYDRACIDES SUR L'ALCOOL 54
ÉTHER CHLORHYDRIQUE 54
ÉTHER BROMHYDRIQUE 56
ÉTHER IODHYDRIQUE 56
ÉTHER FLUORHYDRIQUE 57
ÉTHER SULFHYDRIQUE 57
MERCAPTAN. — SULFHYDRATE DE SULFURE D'ÉTHYLE 58
Mercapture de plomb 58
Éther sulfocyanhydrique de l'alcool 59
Acide sulfo-éthylolique 59
Formules des principaux sulfo-éthylolates 59
ÉTHER CYANHYDRIQUE 59
Cyanéthine 59
ÉTHER SÉLÉNHYDRIQUE 60
ÉTHER TELLURHYDRIQUE 60
MERCAPTAN SÉLÉNIÉ 61
ÉTHERS FORMÉS PAR LES OXACIDES ET LES ACIDES ORGANIQUES 61
ÉTHER SULFURIQUE NEUTRE 61
Acide sulféthamique 62
Sulféthamate d'ammoniaque 62
ÉTHER SULFUREUX 62
ÉTHER AZOTIQUE 62
ÉTHER AZOTEUX 63
ÉTHER PERCHLORIQUE 64
ÉTHER BORIQUE 64
ÉTHERS SILICIQUES 65

ÉTHER SILICIQUE TRIBASIQUE. 65
ÉTHER SILICIQUE SESQUIBASIQUE. 66
ÉTHER SILICIQUE AVEC EXCÈS DE SILICE 66
ÉTHER CARBONIQUE 67
ÉTHER CARBONIQUE BICHLORÉ 67
ÉTHER CARBONIQUE PERCHLORÉ 67
Chlorocarbéthamide. 68
ÉTHER CHLOROXYCARBONIQUE. 68
Uréthane 69
ÉTHER OXALIQUE. 69
Oxaméthane 70
Action du chlore sur l'éther oxalique 70
Éther oxalique perchloré 70
Chloroxaméthane. — Chloroxéthamide 70
ÉTHER ACÉTIQUE 71
Éther acétique perchloré 71
ÉTHER FORMIQUE. 72
Éther formique perchloré. 73
ÉTHER TARTRIQUE 73
ÉTHER CITRIQUE 73
ÉTHER MALIQUE 74
Acide malovinique 74
ÉTHER LACTIQUE 74
ÉTHER CYANURIQUE 74
ÉTHER CYANIQUE. 75
Éther cyanique-ammoniacal. — Urée métacétique. 75
Cyaméthane. 75
ÉTHER ALLOPHANIQUE 75
Acide allophanique 75
Liste des éthers composés à acides organiques 76
COMBINAISONS DE L'ÉTHER ORDINAIRE AVEC LES ÉTHERS MÉTHYLIQUES ET AMYLIQUES. 78
Éther méthylvinique. 78
Éther amylvinique. 78
EAU-DE-VIE. 79
Alcool de betterave 80
Alcool de grains, de pomme de terre 81
Whiski 82
Alcool de genièvre. 82
Rhum. 82
Kirschwasser 82
Nouveau procédé de fabrication de l'alcool de betterave. 83
Alcool d'asphodèle 84
Alcool de topinambour 84
FABRICATION DU VIN. 85
Fabrication du vin blanc. 86
Fabrication du vin rouge 88

Vins mousseux 89
Vins de liqueur 90
Maladies des vins 90
Tableau de la quantité d'alcool contenue dans quelques vins et boissons spiritueuses 92
ANALYSE DES VINS. 92
Usages des résidus de la fabrication du vin et de la vigne 95
PIQUETTE. 95
CIDRE ET POIRÉ. 96
BIÈRE 97
Emploi des résidus de la fabrication de la bière 103
ESPRIT DE BOIS. — ALCOOL MÉTHYLIQUE. 104
Méthylène. 104
Alcool méthylique potassé. — Méthylate de potasse. 105
Lignone 106
Xylite. 106
MÉTHYLAL 107
ACTION DU CHLORE SUR L'HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ. 107
Hydrure de méthylène monochloré. 108
Hydrure de méthylène monobromé 108
ACTION DU CHLORE SUR L'ESPRIT DE BOIS. 108
Chlorhydrate de mésitène 108
ACTION DES ACIDES SUR L'ESPRIT DE BOIS. 109
ÉTHER MÉTHYLIQUE. 109
Éther méthylique monochloré. 110
Éther méthylique bichloré. 110
Éther méthylique perchloré 110
Combinaison de l'éther méthylique avec l'éther vinique. 110
MÉTHYLE. 111
DÉRIVÉS DU MÉTHYLE 111
Zinc méthyle. 111
Stibméthyle 111
Oxyde de stibméthylium. 112
Liste des principales combinaisons du stibméthylium 112
Iodure de stanméthyle. 112
Oxyde de stanméthyle. 112
Iodure de bistanméthyle. 112
Oxyde de bistanméthyle. 112
Iodure de mercurméthyle 112
Oxyde de mercurméthyle. 113
Sulfure de mercurméthyle 113
Azotate de mercurméthyle 113
ACIDE SULFOMÉTHYLIQUE 113
ACIDE CARBOMÉTHYLIQUE 113
ACIDE TARTROMÉTHYLIQUE 114
ACIDE PARATARTROMÉTHYLIQUE 114
ACIDE CITROBIMÉTHYLIQUE. 114

ACIDE MÉTHYLOXANTHIQUE 115
Liste des principaux acides méthyliques 115
ÉTHERS A HYDRACIDES 116
CHLORHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. — CHLORURE DE MÉTHYLE. 116
Chlorhydrate de méthylène monochloré 116
Chlorhydrate de méthylène bichloré. — Chloroforme 116
Action du phosphure de calcium sur le chlorhydrate de méthylène. 116
BROMHYDRATE DE MÉTHYLÈNE 117
IODHYDRATE DE MÉTHYLÈNE 118
SULFHYDRATE DE MÉTHYLÈNE 118
Mercaptan méthylique 118
Éther hydrosulfocyanométhylique 119
Acide sulfométhylolique 119
Acide sulfométhylolique monochloré 119
Acide sulfométhylolique bichloré 119
Acide sulfométhylolique trichloré 119
FLUORHYDRATE DE MÉTHYLÈNE 120
CYANHYDRATE DE MÉTHYLÈNE 120
ÉTHERS A OXACIDES 120
AZOTATE DE MÉTHYLÈNE 120
SULFATE DE MÉTHYLÈNE 121
Sulfaméthylane 121
BORATES DE MÉTHYLÈNE 121
OXALATE DE MÉTHYLÈNE 122
Oxaméthylane 122
ACÉTATE DE MÉTHYLÈNE 123
Chloracétate de méthylène perchloré 123
FORMIATE DE MÉTHYLÈNE 123
Formiate de méthylène perchloré 123
TARTRATE DE MÉTHYLÈNE 124
CITRATE NEUTRE DE MÉTHYLÈNE 124
MUCATE DE MÉTHYLÈNE 124
CYANURATE DE MÉTHYLÈNE 125
CYANATE DE MÉTHYLÈNE 125
Cyanate de méthylène ammoniacal. — Urée acétique 125
Cyaméthylane 125
ALLOPHANATE DE MÉTHYLÈNE 125
SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE 125
Liste des principaux composés méthyliques 126
CHLOROFORME 128
BROMOFORME 130
IODOFORME 130
ALCOOL AMYLIQUE. — HUILE DE POMME DE TERRE 130
Liste des principaux composés amyliques 131
Chloramylal 132
Alcool amylique potassé. — Amylate de potasse 132
AMYLÈNE 132

PARAMYLÈNE 132
MÉTAMYLÈNE 132
ÉTHER AMYLIQUE. 133
Amyle. 133
Dérivés de l'amyle 134
Zinc-amyle. 134
Hydrure d'amyle. 134
Iodure de mercuramyle 134
ALDÉHYDE AMYLIQUE. — VALÉRAL. — VALÉRONE 134
ACIDE SULFAMYLIQUE 135
Formules des principaux sulfamylates 135
ACIDE AMYLOPHOSPHOREUX 136
ACIDE BISULFOCARBAMYLIQUE. — ACIDE XANTHAMYLIQUE . 136
ACIDE OXALAMYLIQUE. 137
ACIDE TARTRAMYLIQUE. 137
CHLORHYDRATE D'AMYLÈNE 137
Sulfhydrate d'amylène 138
Mercaptan amylique. 138
Bisulfure amylique 138
Sulfocyanhydrate d'amylène. 138
BROMHYDRATE D'AMYLÈNE. 138
IODHYDRATE D'AMYLÈNE. 138
CYANHYDRATE D'AMYLÈNE. 139
AZOTATE D'AMYLÈNE. 139
AZOTITE D'AMYLÈNE 140
ÉTHERS AMYLOBORIQUES ET AMYLOSILICIQUES 140
ÉTHER AMYLOCARBONIQUE. 141
ÉTHER AMYLOXALIQUE. 141
ÉTHER AMYLACÉTIQUE. 141
Éther amylacétique bichloré 141
ALLOPHANATE D'AMYLÈNE. 142
Combinaisons de l'éther amylique avec l'éther vinique et l'éther méthylique. 142
ACIDE VALÉRIANIQUE ANHYDRE. 142
ACIDE VALÉRIANIQUE HYDRATÉ. 143
Acide chlorovalérisique. 143
Acide chlorovalérosique. 143
Acide nitrovalérianique 143
Valérianate d'amylène. 143
Éther valérianique. 144
Valéramide 144
Valéronitrile 144
Valérianates. 144
Formules des principaux valérianates 145
ALCOOL PROPYLIQUE. 145
Acide sulfopropylique 146
PROPYLÈNE 614

Dérivés chlorés et bromés du propylène 146
ALCOOL BUTYLIQUE. 147
Acide sulfobutylique. 147
BUTYLÈNE 147
BUTYLE. 148
Formules des principaux dérivés de l'alcool butylique 149
ALCOOL CAPROÏQUE 149
Acide sulfocaproïque 149
CAPROÏLE 149
ALCOOL CAPRYLIQUE. 150
Éther caprylvinique 150
Éther caprylméthylique 150
Éther caprylamylique 150
CAPRYLÈNE. 151
CAPRYLE. 151
Acide sulfocaprylique 151
CHLORHYDRATE DE CAPRYLÈNE. 152
BROMHYDRATE DE CAPRYLÈNE 152
IODHYDRATE DE CAPRYLÈNE. 152
ACÉTATE DE CAPRYLÈNE. 152
ESSENCES 153
Généralités sur les essences 153
Liste des principales essences 156
ESSENCES HYDROCARBURÉES. 157
ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE 157
Acide térétinique 158
MODIFICATIONS ISOMÉRIQUES DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE 158
Isotérébenthène. 159
Métatérébenthène. 159
Térébène 159
Monochlorhydrate de térébène 159
Bichlorhydrate de térébène 159
Monobromhydrate de térébène 159
Bibromhydrate de térébène. 159
Monochlorotérébène. 159
Chlorotérébène 159
Monobromotérébène 159
Bromotérébène 159
Colophène. 160
Térébilène. 160
Camphilène 160
OXYDE D'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE 160
HYDRATES D'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE 161
Terpinol. 161
ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE 162

Camphres artificiels de térébenthine 162
Camphre artificiel solide. 162
Chlorocamphène. 162
Camphre artificiel liquide 162
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE 163
Acide térébique. 163
Acide pyrotérébique. 163
Acide térébenzique 164
Acide téréphtalique. 164
Acide téréchrysique. 164
ESSENCE DE CITRON. 164
Camphre solide d'essence de citron 164
Citrène 164
Camphre liquide d'essence de citron. 165
Citrilène. 165
ESSENCE D'ORANGE 165
ESSENCE D'ÉLÉMI. 165
ESSENCE DE GENIÈVRE 165
ESSENCE DE CUBÈBE. 166
Cubébène. 166
ESSENCE DE COPAHU. 166
ESSENCE DE SABINE. 166
ESSENCE D'ATHAMANTA ORÉOSÉLINUM 166
ESSENCE DE PINUS ABIES. 167
Tableau des essences hydrocarburées imparfaitement connues. . 167
ESSENCES OXYGÉNÉES 168
ESSENCE D'AMANDE AMÈRE. — HYDRURE DE BENZOÏLE. 168
Benzoïlaniline. 169
Benzoïluréide 169
ACTION DU CHLORE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE. 170
Chlorure de benzoïle 170
Benzanilide 171
Chlorure de chlorobenzoïle 171
ACTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DU CYANURE DE MERCURE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE 172
ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE. 172
Hydrobenzamide 172
Benzolone. 173
Benzostilbine 173
Amarine 173
Pyrobenzoline 173
Lophine. 173
Nitrilophyle 173
Benzhydramide 174
Azotite benzoïlique 174
Amarone. 174

Azobenzoïle. 174
Dibenzoïlimide 174
ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ ET DU SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE 174
Hydrure de sulfobenzoïle. — Sulfobenzoïne. 174
Stilbène, ou benzoïnène 175
Chlorure de stilbène α. 175
Chlorure de stilbène β 175
Chlorure de stilbène chloré. 175
Stilbène chloré. 175
Stilbène nitré. 175
Acide nitrostilbique. 175
Thionessale. 175
Thionessale bibromé. 175
Thionessale binitré. 176
Picryle 176
Hydrure de sulfazobenzoïle. 176
Sulfhydrate d'azobenzoïle. 176
SULFOCYANURE DE BENZOÏLE 176
ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE. 177
Chlorobenzol. 177
Sulfobenzol. 177
ACIDE FORMOBENZOÏLIQUE 177
Formobenzoïlate de baryte 178
Formobenzoïlate d'argent 178
BENZOATE D'HYDRURE DE BENZOÏLE 178
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDE AMÈRE. 178
Hydrure de nitrobenzoïle. 178
Chlorure de benzoïle nitré 178
Nitrobenzamide. 179
Hydrure de sulfobenzoïle nitré 179
BENZOÏNE 179
Benzoïnamide. — Azobenzoïne 180
Benzoïnam 180
Benzyle. 180
Acide benzylique 180
Chlorure de benzyle. 180
Hydrobenzyle. 181
Cyanobenzyle. 181
Imabenzyle 181
Benzylimide. 181
Benzilam 181
ACIDE BENZOÏQUE ANHYDRE 181
Acide nitrobenzoïque anhydre 182
Acide benzonitrobenzoïque anhydre 182
Acide acétobenzoïque anhydre 182

Acide valérobenzoïque anhydre. 183
Acide pélargobenzoïque anhydre. 183
Acide oenanthylobenzoïque anhydre 183
Acide myristobenzoïque anhydre 183
Acide salicylobenzoïque anhydre. 183
Acide cinnamobenzoïque anhydre 184
Acide cuminobenzoïque anhydre. 184
ACIDE BENZOÏQUE HYDRATÉ 184
Acide benzoïque amorphe. — Acide benzo-érésique 186
Benzoates 186
Formules des principaux benzoates 187
Action du chlore sur le benzoate de potasse 187
Acide nicéique monochloré. 187
Éther chloronicéique. 187
Chloronicéamide 187
Acide chloronicéique nitrogéné. 187
Nicène monochloré 188
Paranicène 188
Nicène nitromonochloré. 188
Paranicène nitré 188
Chloronicine 188
Paranicine 188
Éther benzoïque. 188
Benzoate de méthylène. 189
Benzoate d'amylène. 189
Benzamide 189
Benzamide mercurique 189
Acide benzamique 190
Benzonitrile. 191
Benzamide sulfurée. 191
Benzonitrobenzile. 191
Benzimide 191
Benzone 192
Benzone binitrée 192
Flavine. 192
Benzine. — Benzène. — Benzole. — Phène 192
Nitrobenzine 193
Binitrobenzine 193
Sémibenzidame. 194
Azobenzide. 194
Azobenzide nitré 194
Azobenzide binitré 194
Diphénine 194
Benzidine 194
Azoxybenzide. 194
Azoxybenzide nitré. 194
Sulfobenzine 194

Acide sulfobenzinique. 194
Chlorure de sulfobenzinile. 194
Sulfobenzidilamide 195
ACIDE CHLOROBENZOÏQUE. 195
ACIDE BROMOBENZOÏQUE. 196
ACIDE NITROBENZOÏQUE 196
Acide benzamique. 196
Formules des principaux nitrobenzoates. 197
ÉTHER NITROBENZOÏQUE 197
NITROBENZAMIDE 197
Carbanilamide, ou urée anilamique 197
Carbanilate de potasse. 197
Acide carbanilique 197
Oxanilamide. 198
ACIDE BINITROBENZOÏQUE 198
Éther binitrobenzoïque 198
ACIDE SULFOBENZOÏQUE 198
AMYGDALINE 199
Acide amygdalique 199
Éther amygdalique 199
ÉMULSINE. — SYNAPTASE. 199
ESSENCE DE CANNELLE. — HYDRURE DE CINNAMYLE 200
Chlorocinnose. 201
CINNHYDRAMIDE. 201
Thiocinnol. 201
ACIDE CINNAMIQUE ANHYDRE 202
ACIDE NITROCINNAMIQUE ANHYDRE 202
Éther nitrocinnamique. 202
Nitrocinnamide. 202
ACIDE ACÉTOCINNAMIQUE ANHYDRE 202
ACIDE CINNAMIQUE HYDRATÉ. 202
CINNAMATES. 204
Cinnamate de potasse. 204
Cinnamate d'ammoniaque 204
Cinnamate de baryte. 204
Cinnamate de chaux 204
Cinnamate de plomb 204
Cinnamate de cuivre 204
Cinnamate d'argent. 204
ÉTHERS CINNAMIQUES 205
ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE CINNAMIQUE 205
CHLORURE CINNAMYLE. 205
Cinnamide. 205
Cinnanilide 205
Citraniside. 206
Cyanure de cinnamyle. 206

Cinnamène 206
Cinnamène nitré. 206
Chlorure de cinnamène 206
Cinnamène chloré. 206
Bromure de cinnamène. 206
Cinnamène bromé. 206
Métacinnamène. — Métastyrol. — Draconyle 206
ACIDE CHLOROCINNAMIQUE. 207
ACIDE NITROCINNAMIQUE HYDRATÉ 207
Éther nitrocinnamique. 207
Nitrocinnamide 207
Carbostyrile 207
ACIDE SULFOCINNAMIQUE. 207
ESSENCE D'ANIS CONCRÈTE 208
Chloranisal 208
Bromanisal 208
ANISOINE. 209
Acide sulfodraconique. 209
HYDRURE D'ANYSILE. 209
Anishydramide 209
Thianisyol 210
Anisine 210
Chlorure d'anysile. 210
Bromure d'anysile 210
Acide anisique 211
Éther anisique 211
Anisate de méthylène. 211
Acide chloranisique. 212
Éther chloranisique. 212
Éther chloranisique de l'esprit de bois. 212
Acide bromanisique. 212
Éther bromanisique. 212
Éther bromanisique de l'esprit de bois 212
Bromanisol 212
Acide nitranisique. 212
Éther nitranisique. 212
Éther nitranisique de l'esprit de bois 212
Anisol. — Phénométhol. 213
Bibromanisol 213
Anisol mono-azotique. 213
Anisidine. 213
Anisol bi-azotique 213
Anisidine nitrée. 213
Anisol tri-azotique 214
Acide carbanisique 214
Anisidine binitrée. 214
Acide chrysanisique. 214

Éther chrysanisique. 214
Acide sulfanisolique. 214
Sulfanisolide. 214
ESSENCE DE CUMIN. 215
CUMINOL. — HYDRURE DE CUMINYLE 215
Cuminol potassé. 216
Chlorocuminol. 216
Cuminyle 216
CHLORURE DE CUMINYLE. 217
ACIDE CUMINIQUE ANHYDRE. 218
ACIDE ACÉTOCUMINIQUE ANHYDRE 218
ACIDE OENANTHYLOCUMINIQUE ANHYDRE 218
ACIDE CUMINIQUE HYDRATÉ. 219
Éther cuminique 219
Acide nitrocuminique. 219
Acide binitrocuminique 219
CUMINAMIDE. 220
CUMINONITRYLE. 220
CUMÈNE 220
Cumène nitré 220
Cumène binitré 220
Acide sulfocuminique. 220
CUMINE 221
Carbocumide 221
Carbocumide sulfurée 221
NITROCUMINE 222
Benzocumide nitrée 222
CYANOCUMINE 222
CYMÈNE. 223
ACIDE TOLUIQUE 223
Éther toluique. 223
ACIDE NITROTOLUIQUE. 224
Éther nitrotoluique 224
Éther nitrotoluique de l'esprit de bois. 224
SALICINE 224
Acide sulforufique. 225
Olivine 225
CHLOROSALICINE 226
Chlorosaligénine. 226
BICHLOROSALICINE 226
Bichlorosaligénine. 226
PERCHLOROSALICINE. 226
Perchlorosaligénine 227
SALIGÉNINE. 227
POPULINE 228
SALIRÉTINE. 229
HÉLICINE. 229

Chlorhélicine 229
Bromhélicine 229
HÉLICOÏDINE. 230
HYDRURE DE SALICYLE. — ACIDE SALICYLEUX. — ACIDE SPIROILEUX. — HUILE DE FLEURS DE REINE-DES-PRÉS. 230
Liste des principaux salicylites. 231
Acide mélanique. 231
Parasalicyle 232
SALHYDRAMIDE 233
Salhydramide trichlorée. 233
Salhydramide tribromée. 233
Thiosalicol. 233
CHLORURES DE SALICYLE. 233
CHLORURE DE SALICYLE SOLIDE. — ACIDE CHLOROSALICYLEUX . . . 233
CHLORURE DE SALYCILE LIQUIDE. 234
BROMURE DE SALICYLE. 234
Bromure de salicyle bromé 234
Thiosalicol bromé. 234
Bisulfhydrate de thiosalicol bibromé. 234
ACIDE NITROSALICYLEUX. 235
ACIDE SALICYLIQUE ANHYDRE. 235
Salicylide 235
ACIDE ACÉTOSALICYLIQUE ANHYDRE 235
ACIDE BENZOSALICYLIQUE ANHYDRE 235
ACIDE SALICYLIQUE HYDRATÉ. 236
Acide sulfosalicylique 236
SALICYLATES 237
Formule des principaux salicylates. 237
ACIDE AMPÉLIQUE. 238
ACTION DU CHLORE SUR L'ACIDE SALICYLIQUE 238
Acide chlorosalicylique. 238
Acide bichlorosalicylique. 238
Acide chlorophénésique. 238
Éther bichlorosalicylique 238
Éther bichlorosalicylique de l'esprit de bois 239
ACTION DU BROME SUR L'ACIDE SALICYLIQUE 239
Acide bromosalicylique 239
Éthers bromosalicyliques 239
Acide bromophénasique. 239
Acide bibromosalicylique 239
Acide bromophénésique. 239
Éthers bibromosalicyliques 240
Acide tribromosalicylique 240
Acide bromophénisique 240
ESSENCE DE GAULTHERIA PROCUMBENS. — SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE. 240
Gaulthérylène. 240

Acide gaulthérique 241
Gaulthérates. 241
Nitrosalicylate de méthylène. 241
Salicylate de méthylène binitrique 241
Salicylate de méthylène trinitique. 241
Benzoate de méthylsalicyle 241
SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE BROMÉ 241
SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE BIBROMÉ. 242
ACTION DU CHLORE SUR LE SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE . . . 242
Salicylate de méthylène monochloré. 242
Salicylate de méthylène bichloré. 242
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LE SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE 242
Salicylate de méthylène binitrique. 242
Acide salicylique binitrique. 242
Salicylate de potasse binitrique 242
Salicylate de méthylène trinitrique. 243
ÉTHER SALICIQUE 243
Éther salicique monobromé 243
Éther salicique bibromé. 243
Éther binitrosalicique 243
Benzoate d'éthylsalicyle 243
SALICYLATE D'AMYLÈNE 244
Benzoate d'amylsalicyle 244
SALICYLAMIDE 244
Chlorosalicylamide. 244
Bromosalicylamide. 244
Nitrosalicylamide. — Anilamide. 244
SÉRIE PHÉNIQUE 245
Liste des principaux composés de la série phénique 245
ACIDE PHÉNIQUE. — ALCOOL PHÉNIQUE. — HYDRATE DE PHÉNYLE. — PHÉNOL. — ACIDE CARBOLIQUE. 246
Acide sulfophénique. 246
Acide phénique perchloré. 246
Acide nitrophénique. 247
Acide binitrophénique. 247
Acide trinitrophénique. 247
Acide phénique nitrobi-iodé. 247
Benzophénide 247
Benzophénide binitré 247
Benzophénide trinitré. 247
ACIDE PHÉNIQUE BICHLORÉ 248
ACIDE PHÉNIQUE TRICHLORÉ. — ACIDE CHLOROPHÉNÉSIQUE. — ACIDE CHLORINDOPTIQUE 248
Chlorophénol 248
Chloralbine 248
ACIDE PHÉNIQUE PENTACHLORÉ. — ACIDE CHLORINDOPTIQUE

CHLORÉ. — ACIDE CHLOROPHÉNUSIQUE 248
ACIDE PHÉNIQUE MONOBROMÉ, ACIDE BROMOPHÉNASIQUE. 249
ACIDE PHÉNIQUE MONOBROMÉ. 249
ACIDE PHÉNIQUE BIBROMÉ. 249
ACIDE PHÉNIQUE TRIBROMÉ 249
ACIDE PHÉNIQUE BINITRÉ. — ACIDE NITROPHÉNÉSIQUE . . . 249
Acide nitrobromophénésique. 249
Acide binitrophénamique 249
NITROPHÉNÉSATES. 250
ACIDE PHÉNIQUE TRINITRÉ. — ACIDE CARBAZOTIQUE. —
ACIDE PICRIQUE. — ACIDE NITROPHÉNISIQUE. 250
Acide picramique 251
CARBAZOTATES. 251
Formules des principaux carbazotates 252
ACIDE PHÉNIQUE NITROBICHLORÉ. 252
CHLOROPICRINE 252
CHLORURE DE PHÉNYLE 253
SALITHOL. — ÉTHER PHÉNIQUE. 253
Salithol monobromé. 253
Salithol bibromé. 253
Salithol tribromé 253
Salithol nitré 253
Salithol binitré 253
Phénéthidine nitrée. 254
Salithol trinitré 254
PHÉNAMYLOL, ÉTHER PHÉNAMYLIQUE 254
Amylnitrophénidine 254
FURFUROL, HUILE DE SON 254
FURFURAMIDE. 256
Séléniofurfol. 256
FURFURINE 256
THIOFURFOL. 257
FUCUSOL. 257
Fucusamide 257
CAMPHRES 257
CAMPHRE. 257
Camphrone 258
Cymène. 258
Azotate de camphre 258
Sulfite de camphre 259
ACIDE CAMPHORIQUE. 260
Acide sulfocamphorique. 260
ACIDE CAMPHORIQUE ANHYDRE 260
Acide camphoramique. 261
Camphorimide. 261
Acide camphoranilique 261
Camphoranile 261

Acide camphovinique 261
Éther camphorique 261
Éther camphorique bichloré. 261
Acide camphométhylique. 261
Acide campholique. 262
Campholène. 262
Campholone 262
HUILE DE CAMPHRE. 262
CAMPHRE SOLIDE DE BORNÉO. 262
Bornéène 263
Camphre liquide de Bornéo 263
Camphre gauche. 263
Acide camphorique gauche. 263
Camphre inactif 263
Acide camphorique inactif ou paracamphorique 263
ESSENCE DE MENTHE. 264
Menthène 264
ESSENCE DE CÈDRE CONCRÈTE 264
Cédrène. 264
ESSENCE DE SASSAFRAS. 264
Sassafrol. 265
HÉLÉNINE. 265
Acide sulfo-hélénique 265
Chlorhélénine. 265
Nitro-hélénine. 265
Hélénène 265
COUMARINE. 265
Chlorantimoniure de coumarine. 266
Nitrocoumarine 266
Acide coumarique. 266
ASARINE. 266
ATHAMANTINE 266
Oréosélone 267
Oréoséline. 267
ESSENCE DE GIROFLE 267
Acide eugénique. 267
Eugénine 267
Caryophilline 268
ESSENCE D'ABSINTHE 268
ESSENCE DE ROSE 268
ESSENCES DE LAVANDE ET D'ASPIC 268
ESSENCE DE CAMOMILLE 268
ACIDE ANGÉLIQUE HYDRATÉ. 269
Acide angélique anhydre 269
Éther angélique 269
ESSENCE DE RUE. 270
ESSENCE DE CARVI. 271

Carvène 271
Carvol 271
Carvacrol 271
ESSENCE DE THYM 271
Thymol 271
Thymène 271
Acide thymylsulfurique 271
Thymoïle 272
Thymoïlol 272
ESSENCE DE VALÉRIANE 272
Valérol 272
TABLEAU DES ESSENCES OXYGÉNÉES PEU CONNUES 273
ESSENCES SULFURÉES 277
ESSENCE DE MOUTARDE 277
Nitrosynapylharz 277
Sulfosinnapate de potasse 278
THIOSINNAMINE 279
ÉTHYLTHIOSINNAMINE 279
PHÉNYLTHIOSINNAMINE 280
NAPHTYLTHIOSINNAMINE 280
SINNAMINE 280
ÉTHYLSINNAMINE 281
SINAPOLINE 282
OXYDE D'ALLYLE 282
MYROSINE 283
ACIDE MYROSIQUE 283
SINAPISINE 284
SINAPINE 284
Acide sinapique 284
Sinkaline 284
ESSENCE D'AIL, SULFURE D'ALLYLE 285
ESSENCE DE RAIFORT 285
RÉSINES 286
GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉSINES 286
Tannin artificiel 287
TÉRÉBENTHINES 288
TÉRÉBENTHINE ORDINAIRE 289
COLOPHANE 289
Acide pinique 289
Acide sylvique 289
Acide oxysylvique 290
Acide pimarique 290
Pimarone 290
Acide hydropimarique 290
Acide azomarique, acide nitromarique 290
Abiétine 290
Acide abiétique 290

Rétinaphte 291
Rétinyle. 291
Rétinole. 291
Métanaphtaline 291
Huile de résine 291
Graisse noire 291
Résinone 291
Résinéone. 291
BAUME DE COPAHU 291
Acide copahuvique, acide copahu-résinique. 292
SANDARAQUE. 292
ÉLÉMI. 292
RÉSINE DE L'ARBRE A BRAI 293
Amyrine. 293
Bréine. 293
Bryoïdine 293
Bréidine. 293
MASTIC 293
RÉSINE COWDIE 293
Acide dammarique 294
Dammarane. 294
Dammarol. 294
Dammarone. 294
RÉSINE COPAL 294
Résine courbaril. 294
RÉSINE LAQUE 295
Laque en bâtons. 295
Laque en grains 295
Laque en écailles 295
Lac-laque 295
Laque-dye. 295
SUCCIN. — AMBRE JAUNE. — ÉLECTRON 296
Succitérène 296
RÉSINE ICICA. 296
Icicane. 297
Bréane. 297
RÉSINE DE GAÏAC 297
Acide gaïacique 297
Gaïacyle. 297
Hydrure de gaïacyle. 297
GOMME AMMONIAQUE. 298
ASSA-FOETIDA 298
EUPHORBE 299
GALBANUM 299
RÉSINE DE JALAP 299
Rhodéorétine 299
Acide rhodéorétinique. 299

Rhodéorétinol. 300
Pararhodéorétine 300
RÉSINES DE LA RACINE DE RHUBARBE 300
Aporétine. 300
Phaiorétine 300
Érythrorétine 300
SANG-DRAGON 300
GOMME-GUTTE 300
GOMME D'OLIVIER. 301
Olivile. 301
Acide pyrolivilique 301
MYRRHE. 301
Myrrhol. 301
Myrrhine 302
Acide myrrhique 302
SAGAPÉNUM. 302
OLIBAN OU ENCENS 302
OPOPONAX 302
SCAMMONÉE. 303
BAUMES 304
BAUME DU PÉROU LIQUIDE. 304
Cinnaméine 304
Péruvine 305
Métacinnaméine. 305
BAUME DE TOLU. 306
Tolène. 306
Benzoene ou anisène. 307
Acide nitrodracylique 307
Toluidine 307
Nitrotoluidine. 308
Éthyltoluidine. 308
Diéthyltoluidine. 308
Oxyde de triéthyltoluenylammonium hydraté. 308
LIQUIDAMBAR. 308
STYRAX LIQUIDE 308
Styrol 308
Styracine 308
Styrone. 308
Chlorostyracine 308
BENJOIN. 309
RÉSINE DE XANTHORRHÉA HASTILIS 309
MYROXOCARPINE. 310
Tableau des résines peu connues 311
VERNIS 312
Composition de quelques vernis. 313
CAOUTCHOUC. 315
Caoutchène 316

Hévéenne 316
Caoutchine 316
Glu-marine 317
CAOUTCHOUC VOLCANISÉ 318
TRAITEMENT INDUSTRIEL DU CAOUTCHOUC 319
Feuilles de caoutchouc. 320
Tissus imperméables. 320
Feuilles de caoutchouc portant l'empreinte d'étoffes 320
Caoutchouc durci 320
Fils de caoutchouc. 321
GUTTA-PERCHA. 321
Gutta 322
Fluavile. 322
Albane 322
NAPHTALINE 323
ACTION DU CHLORE ET DU BROME SUR LA NAPHTALINE. . . . 324
TABLEAU DES DÉRIVÉS CHLORÉS ET BROMÉS DE LA NAPHTALINE. 326
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LA NAPHTALINE 334
Naphtaline proto-azotique 334
Acide thionaphtamique 334
Acide sulfonaphtalidamique. 334
Acide sulfonaphtalidique nitré. 334
Naphtaline bi-azotique 334
Acide nitronaphtalésique 335
Naphtaline tri-azotique 335
Trichloronaphtaline bi-azotique 335
Oxyde de chloroxénaphtose 335
Oxyde de chloroxénaphtalise. 335
NAPHTALIDAME 336
Naphtaméine 336
Carbamide naphtalidamique. 336
Sulfocarbamide naphtalidamique 336
SÉMINAPHTALIDAME 336
ACIDE PHTALIQUE 337
Phtalimide. 337
Éther phtalique. 337
Phtalamile. 337
Acide phtalanilique 337
Acide nitronaphtalique 337
Acide phtalique trichloré 337
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA NAPHTALINE. 338
Acide sulfonaphtalique. 338
Acide sulfonaphtique 338
Sulfonaphtaline 339
Sulfonaphtalide 339
Acide sulfoglutinique 339
PARANAPHTALINE. 339

MÉTANAPHTALINE 339
PARAFFINE 340
EUPIONE 340
NAPHTE 340
NAPHTÈNE 341
NAPHTOLE 341
BITUMES ÉLASTIQUES 341
SCHÉÉRÉRITE 341
Azokérite 341
Hatchétine 341
BITUMES NATURELS 341
Brai gras 341
Pétrolène 341
Ampéline 342
CRÉOSOTE 342
CORPS GRAS 344
Liste des principaux corps gras et de quelques-uns de leurs dérivés. 345
STÉARINE 346
MARGARINE 349
OLÉINE 350
ACIDE STÉARIQUE 352
Stéarone 352
STÉARATES 352
Stéarate neutre de potasse 353
Stéarate neutre de soude 353
Stéarate neutre d'ammoniaque 354
TABLEAU DES STÉARATES INSOLUBLES 355
ÉTHER STÉARIQUE 357
STÉARATE DE MÉTHYLÈNE 357
STÉARATE D'AMYLÈNE 357
COMBINAISONS DE L'ACIDE STÉARIQUE AVEC LA GLYCÉRINE . . 358
Monostéarine 358
Distéarine 359
Tristéarine 359
ACIDE MARGARIQUE 359
MARGARATES 360
TABLEAU DES PRINCIPAUX MARGARATES 361
ÉTHER MARGARIQUE 363
MARGARATE DE MÉTHYLÈNE 363
MARGARAMIDE 363
COMBINAISONS DE L'ACIDE MARGARIQUE AVEC LA GLYCÉRINE. 364
Monomargarine 364
Trimargarine 365
ACIDE OLÉIQUE 365
Acide oxy-oléique 365
Acide chloroléique 366
Acide bromoléique 366

Oléates 367
Oléate neutre de potasse 368
Oléate neutre de soude 368
Oléate neutre d'ammoniaque 368
Oléate neutre de baryte 368
Oléate neutre de magnésie 368
Oléate neutre de chrôme 368
Oléate neutre de zinc 368
Oléate neutre de cobalt 368
Oléate neutre de nickel 368
Oléate neutre de plomb 368
Oléate de cuivre 369
Oléate d'argent 369
Éther oléique 369
Oléate de méthylène 370
COMBINAISONS DE L'ACIDE OLÉIQUE AVEC LA GLYCÉRINE . . . 370
Monoléine 370
Di-oléine 371
Tri-oléine 371
ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ACIDES STÉARIQUE ET MARGARIQUE 371
Margarone 372
ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE OLÉIQUE 372
ACIDE SÉBACIQUE 373
ACIDE IPOMIQUE 374
Sébacates 374
Sébacate neutre de potasse 374
Sébacate neutre de soude 375
Sébacate neutre d'ammoniaque 375
Sébacate acide d'ammoniaque 375
Sébacate neutre de chaux 375
Sébacate neutre de sesqui-oxyde de fer 375
Sébacate neutre de plomb 375
Sébacate neutre de cuivre 375
Sébacate neutre d'argent 375
Sébacate de protoxyde de mercure 375
Éther sébacique 376
Sébacate de méthylène 376
Sébacamide 376
Acide sébacamique 377
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES ACIDES STÉARIQUE ET MARGARIQUE 377
ACIDE SUBÉRIQUE 378
Subérone 378
Subéranilide 378
Acide subéranilique 378
Subérates 379

Éther subérique 379
Éther subérique chloré 379
Subéramide. 379
Subérate de méthylène. 380
ACIDE SUCCINIQUE 380
Succinates. 382
Succinate neutre de potasse 382
Succinate acide de potasse. 382
Succinate suracide de potasse 383
Succinate neutre de soude. 383
Succinate acide de soude 383
Succinate neutre d'ammoniaque. 383
Succinate neutre de baryte 384
Succinate neutre de strontiane. 384
Succinate neutre de chaux. 384
Succinone. 384
Succinate acide de chaux 384
Succinate neutre de magnésie 384
Succinate neutre de manganèse 385
Succinate de protoxyde de fer 385
Succinate de sesqui-oxyde de fer. 385
Succinate neutre de protoxyde de chrôme. 385
Succinate neutre de zinc. 385
Succinate de cadmium. 385
Succinate de cobalt. 385
Succinate neutre de nickel. 386
Succinate neutre de plomb. 386
Succinate neutre de cuivre. 386
Succinate neutre de peroxyde d'uranium 386
Succinate de protoxyde de mercure 386
Succinate neutre de bi-oxyde de mercure 387
Succinate neutre d'argent 387
ACIDE SUCCINIQUE MONOHYDRATÉ. 387
Chlorure de succinyle. 387
Éther succinique. 388
Succinamide. 388
Bisuccinamide. 389
Éther succinique perchloré. 389
Chlorosuccide. 389
Éther chlorosuccique 390
Acide chlorosuccique 390
Acide chlorazosuccique. 391
Chlorosuccilamide. 391
Succinate de méthylène. 392
Acide sulfosuccinique. 392
Formules des principaux sulfosuccinates 392
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE. 392

ACIDE PIMÉLIQUE 393
ACIDE ADIPIQUE. 394
Éther adipique. 394
ACIDE LIPIQUE. 395
ACIDE PÉLARGONIQUE ANHYDRE 395
ACIDE PÉLARGONIQUE HYDRATÉ 396
Pélargonates 397
Éther pélargonique 397
Chlorure de pélargyle. 397
ACTION DE L'ACIDE HYPO-AZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE . . 398
ACIDE ÉLAÏDIQUE. 398
Élaïdine. 398
Éther élaïdique 399
Élaïdate de méthylène. 399
GLYCÉRINE 399
Diéthyline. 400
COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC LES ACIDES 402
Liste des principales combinaisons neutres formées par la glycérine et les acides. 402
COMBINAISONS ACIDES FORMÉES PAR LA GLYCÉRINE. 404
Acide sulfoglycérique 404
Acide phosphoglycérique 404
Acide tartroglycérique. 404
ACROLÉINE. 405
ACIDE ACROLÉIQUE OU ACRYLIQUE 405
Disacryle 406
SAPONIFICATION SULFURIQUE. 406
Acides sulfogras. 407
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HUILE D'OLIVE. 408
ACIDES SULFOMARGARIQUE ET SULFO-OLÉIQUE. 408
Action de l'eau sur les acides sulfomargarique et sulfo-oléique. 408
Acide métamargarique 409
Acide méta-oléique 410
Produits de la distillation de l'acide méta-oléique . . . 411
Oléène. — Élaène. 411
Acide hydromargaritique. 412
Acide hydroléique. 412
Acide hydromargarique. 413
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES AUTRES CORPS GRAS. 414
PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS GRAS NEUTRES. 414
HUILE D'OLIVE 417
HUILE DE LIN 417
Acide linoléique. 418
Caoutchouc des huiles. 418
HUILE DE BEN 419

Acide bénique. 419
Éther bénique. 419
Acide moringique 419
HUILE DE RICIN. 419
Acide margaritique 420
Acide ricinique 420
Acide oléoricinique ou élaïodique 420
Ricinolamide 420
Acide ricinoléique 420
OEnanthol. 420
Métœnanthol 421
Nitracol. 421
Hydrure d'œnanthyle 421
ACIDE OENANTHYLIQUE. 421
OENANTHYLATES. 422
Acide œnanthylique anhydre 422
OEnanthylamide. 422
ÉTHER OENANTHYLIQUE 423
PALMINE. 423
ACIDE PALMIQUE 423
Éther palmique. 423
HUILE DE PALME 423
PALMITINE. 424
ACIDE PALMITIQUE 425
Acide palmitonique 425
PALMITATES 425
Palmitate de potasse. 426
Palmitate de soude 426
Palmitate de cuivre 426
Palmitate de plomb. 426
Palmitate d'argent. 426
ÉTHER PALMITIQUE. 426
PALMITATE D'AMYLÈNE. 426
COMBINAISONS DE L'ACIDE PALMITIQUE AVEC LA GLYCÉRINE. 427
Monopalmitine. 427
Dipalmitine 427
Tripalmitine. 427
BEURRE OU HUILE DE COCO 427
LAUROSTÉARINE 428
ACIDE LAURIQUE OU LAUROSTÉARIQUE 428
Éther laurostéarique. 429
HUILE OU BEURRE DE MUSCADE 429
MYRISTINE. 429
ACIDE MYRISTIQUE. 429
Miristates 430
Éther myristique 430
BEURRE DE CACAO. 430

ACIDE ANAMIRTIQUE 431
Anamirtine 431
Éther anamirtique. 431
ACIDE OENANTHIQUE 431
ÉTHER OENANTHIQUE. 432
Éther œnanthique chloré 432
Acide œnanthique chloré 432
OENANTHATE DE MÉTHYLÈNE. 433
TABLEAU DE DIVERSES HUILES VÉGÉTALES PEU CONNUES 434
MATIÈRES GRASSES EXTRAITES DE L'ORGANISATION ANIMALE. . 438
GRAISSE HUMAINE. 438
SUIF. 438
BEURRE. 438
Acide oléobutyrique. 439
ACIDE CAPROÏQUE ANHYDRE. 439
ACIDE CAPROÏQUE HYDRATÉ. 440
CAPROATES 441
Caproate de potasse. 441
Caproate de soude. 441
Caproate de baryte 441
Caproate d'argent. 442
ÉTHER CAPROÏQUE. 442
CAPROATE DE MÉTHYLÈNE 442
CAPROATE D'AMYLÈNE 442
ACIDE CAPRIQUE 443
CAPRATES 443
ÉTHER CAPRIQUE. 444
Capramide 444
ACIDE CAPRYLIQUE ANHYDRE 444
ACIDE CAPRYLIQUE HYDRATÉ 445
CAPRYLATES. 445
Caprylates de potasse et de soude. 445
Caprylate de baryte 445
Caprylates de plomb et d'argent. 445
CAPRYLONE 446
ÉTHERS CAPRYLIQUES 446
ACIDE VACCINIQUE 446
ACIDE BUTYRIQUE ANHYDRE. 447
Butyranilide. 447
ACIDE BUTYRIQUE HYDRATÉ. 447
BUTYRATES. 451
Butyrate de potasse. 451
Butyrate de soude. 451
Butyrate de baryte 451
Butyrate de strontiane. 451
Butyrate de chaux. 451
Butyrate de magnésie 451

Butyrate de peroxyde de fer. 452
Butyrate de zinc. 452
Butyrate de plomb 452
Butyrate de plomb basique 452
Butyrate de cuivre 452
Butyrate de protoxyde de mercure 453
Butyrate d'argent 453
ÉTHER BUTYRIQUE 453
BUTYRATE DE MÉTHYLÈNE 454
BUTYRINE 454
BUTYRAMIDE. 454
BUTYRONITRILE OU CYANHYDRATE DE MÉTACÉTÈNE. 455
BUTYRONE 455
BUTYRAL OU BUTYRALDÉHYDE 456
Butyrène chloré. 456
ACTION DU CHLORE SUR LE BUTYRAL. 456
Butyral monochloré. 456
Butyral bichloré. 456
Butyral quadrichloré 456
ACIDE BUTYRONITRIQUE OU NITROMÉTACÉTIQUE. 457
COMBINAISONS DE L'ACIDE BUTYRIQUE AVEC LA GLYCÉRINE. . 457
Monobutyrine. 457
Dibutyrine 458
Tributyrine. 458
BLANC DE BALEINE 459
Acide phocénique 459
CÉTINE 459
ÉTHAL. — ALCOOL ÉTHALIQUE 460
Cétène 460
Acide sulfocétique. 460
Éthal sodé. — Cétylate de soude 460
OXYDE DE CÉTYLE 460
CHLORURE DE CÉTYLE 461
BROMURE DE CÉTYLE. 461
IODURE DE CÉTYLE. 461
SULFURE DE CÉTYLE 462
MERCAPTAN CÉTYLIQUE 463
Liste des principaux dérivés de l'éthal (alcool éthalique) 463
ÉTHALOXANTHATE DE POTASSE. 464
ACIDE SALMONIQUE 464
BEURRE DE BOG 464
Acide bogique. 464
SAVONS 465
ANALYSE DES SAVONS 470
FABRICATION DES BOUGIES STÉARIQUES 471
DU SAVON FAIT AVEC L'ACIDE OLÉIQUE. 476
FABRICATION DES BOUGIES PAR L'ACIDIFICATION ET LA DIS-

TILLATION DES CORPS GRAS NEUTRES 477
CIRES 480
CIRE DES ABEILLES 480
Cérine 481
Acide cérinique 481
ACIDE CÉROTIQUE 481
ACIDE CHLOROCÉROTIQUE 482
ÉTHER CÉROTIQUE 482
MYRYCINE 482
Mélissine 482
Acide mélissique 482
Mélène 482
CÉROLÉINE 482
CIRE DE CHINE 483
CÉROTINE 483
CÉROTÈNE 484
Cérotène chloré 484
CIRE DES ANDAQUIES 484
CÉROSIE 485
ACIDE CÉROSIQUE 485
CÉROXYLINE 485
CIRE DE MYRICA 486
CIRE DE CARNAUBA 486
CIRE D'OCUBA 486
CIRE DE BICUHIBA 486
SUBÉRINE 487
MATIÈRES GRASSES CONTENUES DANS LE CERVEAU 487
ACIDE CÉRÉBRIQUE 489
ACIDE OLÉOPHOSPHORIQUE 490
MATIÈRES COLORANTES 492
Listes des principales matières colorantes et de quelques-uns de leurs dérivés 495
INDIGOTINE. — INDIGO BLEU 497
ACTION DES CORPS DÉSOXYDANTS SUR L'INDIGO 499
INDIGO BLANC 499
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'INDIGO 500
Pourpre d'indigo. — Acide sulfopurpurique 501
Carmin d'indigo 501
Bleu de Saxe 501
Acide hyposulfindigotique 502
Acide sulfoviridique 502
Acide sulfoflavique 502
Acide sulfofulvique 502
Acide sulforufique 502
ACTION DES CORPS OXYDANTS SUR L'INDIGO 503
ISATINE 503
Isatite de potasse 503

Composés ammoniaco-isatiniques 503
Isatite d'argent 504
Isatosulfite de potasse. 504
DÉRIVÉS DE L'ISATINE. 504
Chlorisatine. 504
Bichlorisatine. 504
Bichlorisatosulfite de potasse 505
Bromisatine. 505
Bibromisatine. 505
Bibromisatite de potasse. 505
Acide isatique ou isatinique 505
Isatate de potasse. 506
Isatate d'ammoniaque. 506
Isatate de plomb 506
Isatate d'argent. 506
Acide chlorisatique 506
Chlorisate de potasse 506
Formules des autres chlorisates. 506
Acide bichlorisatique 507
Bichlorisatate de potasse. 507
Bichlorisatates de cuivre et d'argent. 507
Acide bibromisatique 507
Bibromisatate de potasse 507
Imésatine. 507
Imésatine chlorée. 507
Imasatine. 507
Acide isamique 508
Isamate d'ammoniaque 508
Acide bichlorisamique. 508
Bichlorisamate d'ammoniaque. 508
Acide quadrichlorisamique. 508
Quadrichlorisamate d'ammoniaque 508
Isamide. 508
Isamide quadrichlorée 508
Isatimide 509
Isatilime. 509
Amisitine. 509
ISATHYDE 509
DÉRIVÉS DE L'ISATHYDE. 509
Chlorisathyde. 509
Bichlorisathyde 509
Bisulfisathyde. 510
Acide sulfasataneux. 510
Sulfasatanite d'ammoniaque 510
Isatane. 510
Sulfisathyde. 510
Indine. 510

Indine potassée. 510
Bibromindine. 510
Nitrindine 510
Chlorindine. 511
Bichlorindine 511
Hydrindine 511
Hydrindine potassée 511
Flavindine 511
ACIDE INDIGOTIQUE. — ACIDE ANILIQUE. — ACIDE NITRO-SALICYLIQUE. 512
Formules des principaux indigotates 512
Éther indigotique. — Indigotate de méthylène 512
Anilamide. 512
ACTION DE LA POTASSE SUR L'INDIGO BLEU. 513
ACIDE ANTHRANILIQUE. 513
ACIDE CHRYSANILIQUE 513
CHLORANIL 514
Acide chloranilique 514
Chloranilamide 514
Chloranilam. 514
MATIÈRES COLORANTES DES LICHENS 514
ORSEILLE. 514
TOURNESOL. 516
ACIDE LÉCANORIQUE. 516
Éther lécanorique. — Pseudérythrine 516
ACIDE ÉRYTHRIQUE. — ACIDE ÉRYTHRINIQUE. 517
PICRO-ÉRYTHRINE 517
Érythroglucine 518
AMARYTHRINE. — TÉLÉRYTHRINE 519
ACIDE ALPHA-ORSELLIQUE. — ACIDE ALPHA-ORSELLINIQUE. — ACIDE BÊTA-ORSELLIQUE 519
Éther orsellinique 520
Orsellate de méthylène 520
ROCELLINE 520
ACIDE ÉVERNIQUE. 520
Acide éverninique. 520
Éther éverninique. 520
ORCINE 521
Bromorcine 521
ORCÉINE. 522
Leucorcéine. 522
Chlororcéine. 522
ACIDE USNIQUE 523
Bêta-orcine 523
ACIDE ÉRYTHROLÉIQUE 524
AZO-ÉRYTHRINE 524
ACIDE CÉTRARIQUE 524

ACIDE LICHENSTÉARIQUE. 524
TOURNESOL. 525
Azolitmine 525
Spaniolitmine 525
Érythroléine. 525
Érythrolitmine. 525
Tournesol en drapeaux 526
MATIÈRE COLORANTE DU BOIS DE CAMPÊCHE. 526
HÉMATINE OU HÉMATOXYLINE. 526
Hématéine. 527
MATIÈRES COLORANTES DE LA GARANCE. 528
Xanthine 528
Purpurine. 528
Acide lizarique 531
Acide oxylizarique. 531
ALIZARINE. 531
Acide alizarique. 531
Acide pyro-alizarique 531
RUBIACINE 532
Acide rubiacique 532
RUBIANE 533
Rubianine. 533
Rubirétine. 533
Vérantine 533
Rubiadine. 533
Érythrozyme 533
Rubiafine 533
Rubiagine. 533
Rubiadipine. 533
ACIDE RUBÉRYTHRIQUE. 533
ACIDE RUBICHLORIQUE 534
ACIDE CHRYSOPHANNIQUE. — ACIDE RHÉIQUE. — RUBARBARINE. — JAUNE DE RHUBARBE. — RUMICINE, etc. 534
MATIÈRE COLORANTE DE LA COCHENILLE 535
CARMINE 535
Acide carminique. 535
Acide nitrococcusique. 536
BRÉSILINE. 536
Brésiléine 536
MATIÈRES COLORANTES DU CARTHAME. 536
CARTHAMINE. 536
MATIÈRE COLORANTE DU QUERCITRON 537
QUERCITRINE. 537
Quercétine 537
LUTÉOLINE 538
GRAINE DE PERSE. 538
CHRYSORHAMNINE. 538

Xanthorhamnine 538
GENTIANINE 538
RACINE DE CURCUMA 539
CURCUMINE 539
JAUNE INDIEN. — PURRÉE. 539
ACIDE EUXANTHIQUE. 540
Euxanthates. 540
DÉRIVÉS DE L'ACIDE EUXANTHIQUE 540
Acide chloreuxanthique. 540
Acide bromeuxanthique. 540
Acide nitreuxanthique 541
Acide kokkinique. 541
Acide oxypicrique. — Acide styphnique 541
Euxanthone. 541
Chloreuxanthone. 541
Bromeuxanthone. 541
Acide porphyrique. 542
Acide oxyporphyrique 542
Acide hamathionique 542
MATIÈRE COLORANTE DE L'ORCANETTE. 542
ANCHUSINE. 542
MATIÈRE COLORANTE DU BOIS DE SANTAL. 542
SANTALINE. 542
MATIÈRE COLORANTE DU MORINDA CITRIFOLIA. 543
MORINDINE. 543
Morindone. 543
SUC D'ALOÈS. 543
Aloétine. 543
Aloïsol 543
Chloraloïde 543
Acide chrysammique 544
Acide chrysolépique 544
Acide aloétique 544
Acide aloétinique. 544
SPIRÉINE. 544
SAFRANINE. 544
BIXINE 544
Rocou. 544
ORELLINE. 545
MATIÈRE COLORANTE DE LA CAROTTE. 545
CAROTINE 545
MATIÈRE COLORANTE VERTE DES VÉGÉTAUX 546
CHLOROPHYLLE 546
MATIÈRES COLORANTES DES FLEURS 547
CYANINE. 547
MATIÈRE COLORANTE ROSE DES FLEURS. 547
XANTHINE. 548

Xanthéine 549
CONTRASTE SIMULTANÉ DES COULEURS. 550
Contraste successif 556
Contraste successif et mixte. 556
TEINTURE. 558
Traitement des substances destinées a être filées et soumises a la teinture 558
Rouissage du lin . , ... 558
Désuintage de la laine. 559
Décreusage, dégommage, cuite de la soie. 560
Dégraissage. 561
Dégraissage à la chaux 562
Blanchiment sur le pré 565
Blanchiment par le chlore et l'hypochlorite de chaux 566
Teinture 567
Mordants 567
Alunage 568
Mordants d'alumine. 569
Mordant d'étain. 569
Mordant de fer 569
Rouge. 570
Garançage. 570
Rouge d'Andrinople. 571
Écarlate. 572
Rouge de Brésil. 573
Bleu 573
Bleu d'indigo 573
Cuve vitriolique. 573
Cuve de pastel 575
Cuve de vouède. 575
Cuve d'Inde 575
Bleu au bleu de Prusse 576
Bleu Raymond 577
Bleu de campêche. 577
Jaune 578
Jaune au quercitron. 578
Jaune au bois jaune. 578
Jaune au fustet 578
Couleurs composées de bleu et de rouge 579
Cramoisi. 579
Amarante 579
Violet 579
Couleurs composées de jaune et de bleu 580
Vert-dragon. 580
Vert de Saxe 580
Couleurs obtenues par le mélange du rouge, du jaune et du bleu. 581

IMPRESSION SUR TISSUS. 584
Soufrage. 585
Rasage. 585
Grillage. 585
Épaississage. 585
Mordançage. 588
Dégommage. 590
IMPRESSION, GENRE TEINTURE. 591
Genre garancine. 591
Avivage. 592
IMPRESSION, GENRE APPLICATION. 592
COULEURS-VAPEURS 593
Composition des principales couleurs-vapeurs 594
COULEURS EMPLOYÉES EN PEINTURE 595
Liste des couleurs par ordre de solidité 597
Liste des couleurs par ordre d'intoxication. 599
COULEURS BLANCHES. 601
Argent en coquille 601
Chaux. 601
Blanc de zinc 601
Craié 602
Sulfate de chaux 602
Sulfate de baryte 602
Céruse 602
COULEURS JAUNES 603
Or. 603
Ocre jaune et ocre rouge. 604
Jaune de mars. 605
Orpiment 605
Laque minérale 606
Jaune minéral. 606
Jaune d'antimoine. 607
Jaune de Naples. 607
Jaune de chrôme 608
Chromate de zinc. 609
COULEURS ROUGES 609
Massicot. — Minium. — Litharge. 609
Colcothar. — Rouge d'Angleterre 609
Rouge-brun. 609
Réalgar 609
Carmin de cochenille 609
Carmin à la colle 610
Laques carminées. 610
Cinabre. — Vermillon. 611
Laque de garance 611
Tableau des couleurs rouges moins employées 612
COULEURS BRUNES. 612

Brun Van-Dyck 612
Terre d'ombre. 613
Terre de Cologne 613
Bistre. 613
Terre de Sienne. 613
Sépia 613
Liste des couleurs brunes moins employées. 613
COULEURS NOIRES 614
Charbons végétaux et animaux 614
Noir de fumée de résine. 614
Noir de lampe. 614
Encre de Chine 615
Noir de bougie 615
COULEURS BLEUES. 616
Bleu de Prusse. 616
Bleu Thenard. 616
Smalt. 616
Outremer 617
Bleu de montagne. 617
Indigo. 618
Carmin bleu. 618
Platt d'indigo 618
Outremer de cobalt 618
COULEURS VERTES. 618
Terre verte de Vérone 618
Vert de chrôme 619
Vert-de-gris. 619
Verdet. 619
Vert de Schèele 620
Vert de Schweinfurt. 620
Bronze 620
Tableau des couleurs vertes moins employées. 621

KINGS COLLEGE LONDON

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.